Reaktionen von α-N-Phenylimino-alkylboranen mit Mehrfachbindungen

von

Walter Gulden

aus Nürnberg

1967

1967 W 747

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535718_0063

Reaktionen von α-N-Phenylimino-alkylboranen mit Mehrfachbindungen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Walter Gulden
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt

von der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Erlangen - Nürnberg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1967

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J. Bestmann

Meinen lieben Eltern

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Gerhard Hesse, danke ich sehr herzlich für die Stellung des Themas, für die freundliche Unterstützung und wohlwollende Förderung der Arbeit.

Herrn Diplomchemiker Dr. Helmut Witte bin ich für hilfreiche Diskussionen und wertvolle Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Der Stiftung Volkswagenwerk schulde ich besonderen Dank für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Inhaltsübersicht

Seite

Zusammenfassung 1

Allgemeiner Teil

I) Reaktion von nucleophilen Carbenen mit Borverbindungen 2

a. Umsetzung von Isonitrilen mit Alkylboranen 2
b. Umsetzung von Blausäure mit Alkylboranen 3
c. Umsetzung von Isonitrilen mit Arylboranen 4
d. Umsetzung von Isonitrilen und Alkylboranen mit protonenaciden Verbindungen 5
e. Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Alkylboranen 6

II) 1,3-dipolare Cycloaddition 7

Spezieller Teil

I) α-N-Phenylimino-alkylborane als 1,3-dipolaroide Systeme 9

II) Addition von CN-Mehrfachbindungen an α-N-Phenylimino-alkylborane 10

A. Addition von Azomethinen

1. Darstellung des wahrscheinlichen Reaktionsverlaufs .. 10
2. Über die Orientierung der Addition 12
3. Die Azomethin-Addukte und ihre Eigenschaften 13
4. Die Strukturermittlung der Azomethin-Addukte 14
a. Abbau durch saure Hydrolyse 14
b. IR-Spektren 14
c. H-KMR-Spektren 16

B. Addition von Nitrilen

1. Darstellung und Eigenschaften 17
2. Strukturaufklärung 18
a. Abbau durch Oxydation im sauren Milieu 18
b. Abbau durch Hydrolyse mit halbkonz. Schwefelsäure .. 19
c. IR-Spektren 20

Seite

d. H-KMR-Spektren 22
e. Massenspektren 24

3. Die Hydrolyseprodukte der Nitril-Addukte 24
a. Chemischer Abbau 24
b. IR-Spektren 25
c. H-KMR-Spektren 25
d. Massenspektren 26

4. Die Methanolyseprodukte der Nitril-Addukte 26
a. IR-Spektren 27
b. H-KMR-Spektren 28
c. Massenspektren 28

C. Addition von Phenylisocyanat und Phenylsenföl

1. Darstellung und Eigenschaften der Addukte 30
2. Strukturermittlung 31
a. Chemischer Abbau 31
b. IR-Spektren 32
c. H-KMR-Spektren 33
3. Reaktionen mit den Senföl-Addukten 34

D. Addition von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid

1. Darstellung und Eigenschaften des Addukts 34
2. Strukturermittlung 35
a. Chemischer Abbau 35
b. IR-Spektrum 36
3. Reaktion des Addukts mit Methanol 36
4. Reaktion von Carbodiimiden mit Arylboranen 37

E. Versuche zur Addition an andere CN-Doppelbindungen . 37

F. Allgemeines über Azaboracycloalkane 37

III) Addition von CO-Doppelbindungen an α-N-Phenylimino-alkylborane 38

A. Addition von aromatischen Aldehyden

1. Die gleichzeitige Bildung von Oxazolidin und Boroxol 40

Seite

2. Strukturaufklärung der Oxazolidine 42
a. H-KMR-Spektren 42
b. IR-Spektren 43
c. Chemischer Abbau 45

3. Über den wahrscheinlichen Reaktionsverlauf der Oxazolidinbildung 48

4. Beschreibung der Oxazolidine 50

IV) Addition von CS-Doppelbindungen an α-N-Phenyliminoalkylborane 51

A. Addition von Schwefelkohlenstoff 51
B. Alkylierungsversuche 52

V) Versuche zur Addition von CC- und NN-Mehrfachbindungen an α-N-Phenyliminoalkylborane 53

Experimenteller Teil

I) A. Umsetzungen mit Azomethinen 54
B. Umsetzungen mit Nitrilen 58
C. Umsetzungen mit Phenylisocyanat und Phenylsenföl. 67
D. Umsetzungen mit Carbodiimiden 70

II) A. Umsetzungen mit aromatischen Aldehyden 73
B. Umsetzung mit Butyraldehyd 81
C. Umsetzung mit Acetophenon 81

III) A. Umsetzungen mit Schwefelkohlenstoff 82

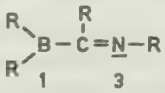
IV) A. Umsetzungen mit CC-und NN-Mehrfachbindungen 84

Literatur 86

Zusammenfassung

Die Umsetzungen von Trialkylboranen mit Phenylisonitril führen zu substituierten 2,5-Dibora-dihydropyrazinen. Als Zwischenprodukte werden Monoaddukte aus Trialkylboranen und Phenylisonitril, bzw. deren erste Umlagerungsprodukte - die α-N-Phenylimino-alkylborane - angenommen; diese stabilisieren sich durch Dimerisierung zu dem obigen Bor-Stickstoff-Heterocyclus[1].

Die ladungsfreien Iminoborane entfalten in den Positionen



1 und 3 eine elektrophile und nucleophile Reaktivität. Wir bezeichnen sie demnach als "Pseudo-1,3-Dipole".

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene α-N-Phenyliminoalkylborane mit Mehrfachbindungssystemen in einer 1,3-dipolaroiden Cycloaddition abgefangen, und damit deren Existenz bewiesen.

Die Reaktionen mit der CN-Doppelbindung von Azomethinen, Phenylisocyanat, Phenylsenföl und von Carbodiimiden ergeben Derivate des bisher noch nicht beschriebenen 1,4-Diaza-2-boracyclopentan-Ringsystems. Schwefelkohlenstoff reagiert an einer CS-Doppelbindung mit dem 1,3-dipolaroiden System zu einem stabilen 1:1-Addukt.

Aus den Umsetzungen mit Nitrilen als Dipolarophile gehen Bicyclen hervor, deren Struktur geklärt werden konnte.

Aromatische Aldehyde vereinigen sich mit α-N-Phenylimino-alkylboranen im Molverhältnis 2:1. 1,3-Oxazolidine und Alkylboroxole sind die Endprodukte dieser tiefergreifenden Reaktion. Der Mechanismus hierfür wird diskutiert.

A l l g e m e i n e r T e i l

Beim ersten Versuch, den Stickstoff- und Phosphoryliden analoge Borverbindungen mit umgekehrter Ladungsverteilung

$$R_3\overset{\oplus}{B}-\overset{\oplus}{C}H-R' \quad (I)$$

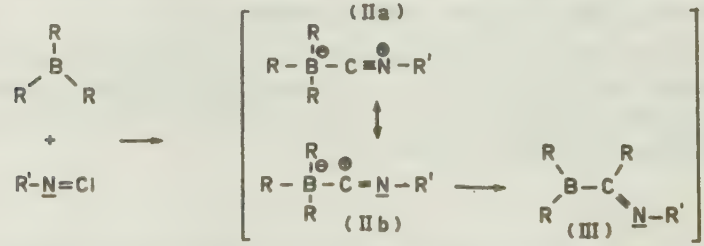
herzustellen, waren in einer der Stevens-Umlagerung analogen Reaktion gemischte Alkylborane erhalten worden[2]. Ob sich zwischendurch das Borylid I bildet, ist offen geblieben.

Da Carbenium-Ionen durch eine Donatorgruppe stabilisiert werden können, wurde versucht, Verbindungen vom Typ I durch Anlagerung von nucleophilen Carbenen an Alkyl- und Arylborane in die Hand zu bekommen.

I) Reaktion von nucleophilen Carbenen mit Borverbindungen

a) Umsetzung von Isonitrilen mit Alkylboranen

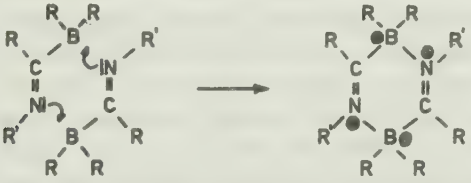
Als ausgeprägt nucleophile Verbindungen addieren Isonitrile Alkylborane bereits bei -78°C zu instabilen Zwischenprodukten, die sich bei höherer Temperatur durch intramolekulare Umlagerung und Kopf-Schwanz-Dimerisierung stabilisieren. G.HESSE und H.WITTE postulieren folgenden Reaktionsablauf[1)3)]:



Das 1:1-Addukt kann durch zwei mesomere Grenzformen (IIa und IIb) beschrieben werden, wobei IIa ein Betain, IIb ein Borylid

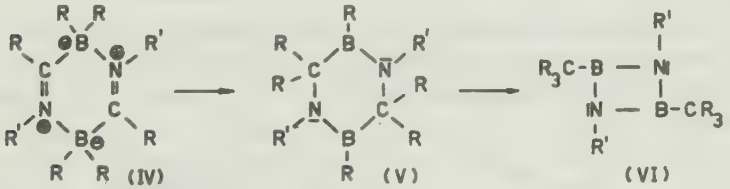
darstellt. Über letztere Form erfolgt vermutlich eine Umlagerung zu einem α-Imino-alkylboran III, die der Stevensumlagerung bei den Stickstoffyliden entspricht.

Mit dreibindigem Bor und einem freien Elektronenpaar am Stickstoff ist auch das Umlagerungsprodukt III unbeständig. Durch Ausbildung zweier BN-Bindungen entsteht ein Bor-Stickstoff-Heterocyclus, ein substituiertes 2,5-Dibora-dihydropyrazin IV:



Diese Reaktion wurde bald darauf von mehreren Autoren nachgearbeitet und durch weitere Derivate bestätigt[4)5)6)7)].

Die Verbindung IV kann durch Erhitzen auf ca. 200°C zu einem substituierten 1,4-Diaza-2,5-diboracyclohexan V umgelagert werden, um endlich bei 300°C unter Ringverengung in ein 1,3-Diaza-2,4-diboretidin VI überzugehen[7)]:



Die Verbindungen IV, V und VI sind sehr stabil und können im Gegensatz zu den Vorstufen II und III in Substanz isoliert werden.

b) Umsetzung von Blausäure mit Alkylboranen

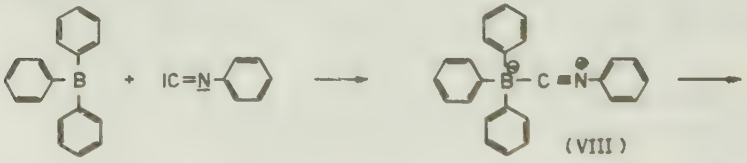
Auch Blausäure vermag Alkylborane anzulagern, liefert aber im Gegensatz zu den Isonitrilen gleich das umgelagerte Dimere[8)]:

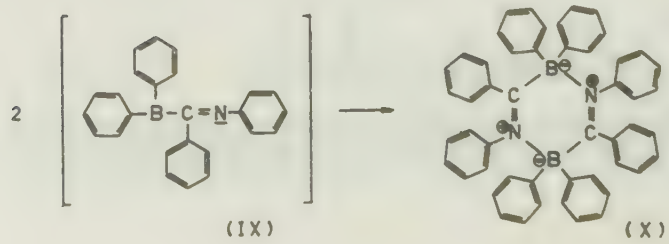
Vorstufen wurden nicht gefaßt.

c) Umsetzung von Isonitrilen mit Arylboranen

Bei der analog zu a) in THF durchgeführten Reaktion von verschiedenen Isonitrilen mit Triphenylboran war es nun auch möglich, die Monoaddukte bei Raumtemperatur zu isolieren[9]. Es handelt sich um farblose, gut kristallisierende Stoffe, die mit wenigen Ausnahmen bei Raumtemperatur an der Luft unbeschränkt haltbar sind. Die Struktur ergibt sich aus den Molekulargewichten und einer scharfen IR-Bande im Bereich von 2225-2275 cm^{-1} für die $-C\overset{\oplus}{\equiv}\overset{\ominus}{N}$ -Bindung. Die Dreifachbindung der eingesetzten Isonitrile absorbiert dagegen zwischen 2117 und 2146 cm^{-1}.[10] Die Addukte aus aliphatischen Isonitrilen zerfallen bei der Schmelztemperatur in die Ausgangskomponenten. Ferner läßt sich mit γ-Picolin unter Ausbildung des Triphenylboran/γ-Picolin-Addukts, in manchen Fällen das Isonitril verdrängen.

Das Monoaddukt von Triphenylboran an Phenylisonitril VIII geht beim trockenen Erhitzen auf 90-100°C eine Dimerisation zum entsprechenden Dibora-dihydropyrazin X ein:





Während die Bildung der 1:1-Addukte nur schwach exotherm verläuft, ist die Dimerisierung zu X mit starker Wärmeentwicklung verbunden.

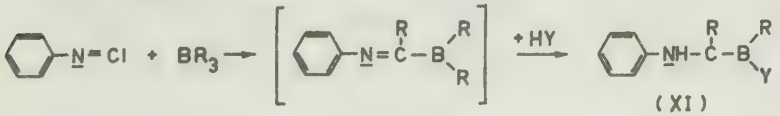
Durch den Übergang in 2,5-Dibora-dihydropyrazine sind die 1:1-Addukte auch als Zwischenstufe bei der Reaktion von Trialkylboranen mit Isonitrilen sehr wahrscheinlich geworden. Die gegenüber dem Phenylrest wesentlich erleichterte Umlagerung der Alkylgruppe hat jedoch bisher die Isolierung derartiger, bei Raumtemperatur stabiler Addukte, mit einer Ausnahme verhindert. Das von Casanova und Schuster[4] publizierte Monoaddukt aus Trimethylboran und t-Butylisonitril ist einige Zeit beständig.

Die bei der Reaktion von Alkylboranen und Isonitrilen bei -78°C in vielen Fällen spontan oder nach Zusatz von Methanol auftretenden Niederschläge[11] sind jedoch mit ziemlicher Sicherheit als 1:1-Addukte anzusprechen, da das Produkt aus Cyclohexylisonitril und Tri-n-butylboran, in einer IR-Tieftemperaturküvette vermessen, die bei Komplexbildung charakteristisch verschobene -C≡N- Bindung bei 2230 cm^{-1} zeigt[12].

d) Umsetzung von Isonitrilen und Alkylboranen mit protonenaciden Verbindungen

Die im Reaktionsablauf II - VI postulierten Zwischenstufen konnten alle bis auf III isoliert und charakterisiert werden. Nur die als erste Umlagerungsprodukte auftretenden Imino-alkylborane sind so reaktionsfähig, daß sie sich jeder Isolierung entzogen. Es mußte ein Weg gefunden werden, sie in situ abzufangen und dadurch zu beweisen.

Neben der im Verlaufe dieser Arbeit beschriebenen Cycloaddition mit Mehrfachbindungen konnten in jüngster Zeit die α-N-Phenylimino-alkylborane auch Reaktionen mit protonenaciden Verbindungen zugeführt werden[13]. So erhält man z.B. mit Methanol oder Anilin als Lösungsmittel bei der Umsetzung von Phenylisonitril mit Alkylboranen in guten Ausbeuten Derivate von α-Anilinoborinsäuren XI :



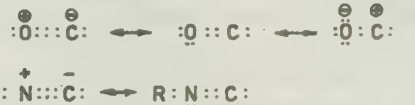
(XI)

Die in inerten Lösungsmitteln entstehenden Bor-Stickstoff-Heterocyclen, Dimerisierungsprodukte der α-N-Phenyliminoalkylborane, sind nicht mehr nachweisbar.

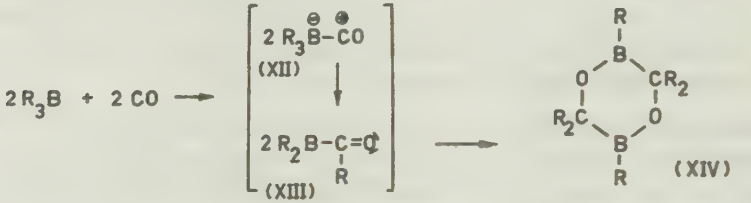
Die erhaltenen Produkte sind meist hochsiedende, luftempfindliche Flüssigkeiten mit starker Fluoreszenz.

e) Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Alkylboranen

W.REPPE und A.MAGIN, sowie M.E.D.HILLMAN haben Alkylborane mit Kohlenmonoxid zur Reaktion gebracht. Sie kommen wegen des gleichen elektronischen Aufbaus von Kohlenmonoxid und Isonitrilen zu analogen Ergebnissen[14)15)]:

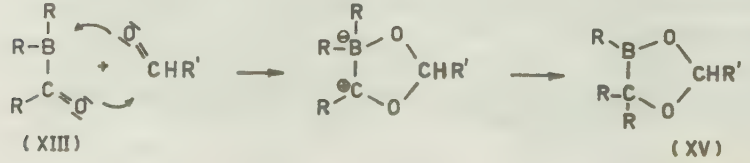


Es wurden Alkylborane mit CO bei einigen hundert Atmosphären Druck bei 25-30°C umgesetzt:



Über ein borylidartiges Additionsprodukt XII entsteht durch anionotrope Umlagerung XIII, welches sich dimerisiert und sich gleich zu XIV, einem Hexaalkyl-2,5-dibora-1,4-dioxan weiter umlagert.

Wurde die gleiche Reaktion in Gegenwart von aliphatischen Aldehyden durchgeführt, so konnte das monomere Umlagerungsprodukt XIII als 4-Bora-1,3-dioxolan - Derivat XV abgefangen werden[16)]:



Der Typ der letzten Reaktion läßt sich in die Klasse der 1,3 - Dipolaren Cycloaddition einordnen, wenngleich sie der HUISGEN'schen Terminologie nicht streng entspricht.

II) 1,3 - Dipolare Cycloaddition

Die Möglichkeit, aus zwei Komponenten in einem Reaktionsschritt durch Cycloaddition 3-, 4-, 5- oder 6-gliedrige Ringe darzustellen, führte in jüngster Zeit zu einer intensiven Bearbeitung dieses Syntheseprinzips.

Die schon seit langem umfassend untersuchte DIELS-ALDER-Synthese liefert durch 1,4 - Addition eines Diens an das Mehrfachbindungssystem eines Dienophils ungesättigte 6-gliedrige Ringe. Die Umsetzung von Carbenen mit Olefinen und die Olefindimerisation, die besonders in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Arbeiten waren, führen zu Cyclopropan- bzw. Cyclobutan-Abkömmlingen.

Die Bildung 5-gliedriger Heterocyclen durch Cycloaddition war in Einzelfällen gleichfalls schon seit langer Zeit bekannt - hier sei etwa an die Additionen von Nitriloxyden, Diazoalkanen oder Aziden an Olefine erinnert - doch konnte erst vor einiger Zeit R.HUISGEN zugleich mit der mechanistischen Deutung des Syntheseprinzips dessen Allgemeingültigkeit zeigen[17].

Eine Cycloaddition 3 + 2 = 5, die zu einem ladungsfreien 5-gliedrigen Ring führen soll, ist nicht mit oktettstabilisierten Komponenten ohne Formalladungen denkbar. Man muß einen 1,3-Dipol a-b-c definieren, der am Atom a ein Elektronensextett, also eine unvollständige Valenzschale, verbunden mit positiver Formalladung, besitzt; das negative Ladungszentrum c trägt ein freies Elektronenpaar. Die Vereinigung eines solchen 1,3-Dipols mit einem Mehrfachbindungssystem d=e, dem sog. Dipolarophil, wird als 1,3 - Dipolare Cycloaddition bezeichnet[17]. In einer cyclischen Elektronenverschiebung verschmelzen die beiden Bausteine synchron unter Löschung der Formalladungen zu einem 5-gliedrigen Ring:

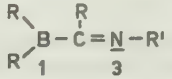
Eine Stabilisierung derartiger Sextettstrukturen ist möglich, wenn das Zentralatom b über ein freies Elektronenpaar verfügt und damit den Elektronenmangel in a auszugleichen vermag (Oktettstabilisierte 1,3-Dipole). So sind einige 1,3-Dipole in Substanz isolierbar, z.B. Azide, Nitrone oder Diazoalkane; andere treten nur als reaktive Zwischenstufen auf und lassen sich durch Addition abfangen.

Wenngleich das Gewicht der 1,3 - dipolaren Grenzformel am Grundzustand des Systems gering sein dürfte, veranschaulicht sie doch dessen elektrophil-nucleophilen Charakter.

S p e z i e l l e r T e i l

I) α-N-Phenylimino-alkylborane als 1,3 - Dipolaroide Systeme

Den echten 1,3-Dipolen vergleichbar, sollten die α-Iminoborane



(III)

III wegen der elektrophilen bzw. nucleophilen Reaktivität in den Positionen 1 und 3 Additionsreaktionen mit Dipolarophilen eingehen:

Die Addition einer Reihe von Mehrfachbindungssystemen an α-N-Phenylimino-alkylborane beweist die Richtigkeit unserer Annahme. Im Gegensatz zur echten 1,3-dipolaren Cycloaddition entstehen jedoch primär Produkte mit Formalladungen.

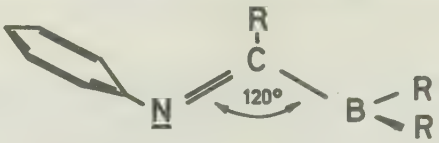
Da diese Art der Cycloaddition der von HUISGEN geforderten Definition nicht streng entspricht, sprechen wir in dieser Arbeit von einer 1,3 - d i p o l a r o i d e n Cycloaddition.

Die Instabilität der α-Iminoborane entspricht der Unbeständigkeit von 1,3-Dipolen ohne interne Oktettstabilisierung (am mittelständigen C - Atom ist kein freies Elektronenpaar verfügbar).

Da auch die denkbare Stabilisierung durch Dreiringbildung

offenbar ausgeschlossen ist, tritt ohne Abfangreagens die Dimerisierung zu den Bor-Stickstoff-Heterocyclen IV ein.

Am Dreiding-Modell läßt sich die gewinkelte Struktur der Phenylimino-alkylborane sehr anschaulich darstellen:



Durch die sp^2-Hybridisierung am zentralen C-Atom kommt die für die Cycloaddition äußerst günstige sterische Anordnung des nucleophilen bzw. elektrophilen Zentrums in 1,3-Position zustande.

II) Addition von CN-Mehrfachbindungen an α-N-Phenylimino-alkylborane

A. Addition von Azomethinen

Bei der Zugabe von Phenylisonitril zum äquimolaren Gemisch von Tri-n-butylboran und Benzalanilin in Äther bei Raumtemperatur ließ sich neben einer mäßigen Erwärmung ein Farbumschlag des moosgrün gefärbten Isonitrils nach orange feststellen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein tieforange gefärbtes, steifes Öl, das mit Methanol rasch zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es verblieben farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 102-103°C.

Die Verbindung enthielt Stickstoff und Bor und hatte nach Analyse und Molekulargewicht die Reaktionspartner im Verhältnis 1:1:1 in sich vereinigt. Die Ausbeute betrug 73%.

1. Darstellung des wahrscheinlichen Reaktionsverlaufs

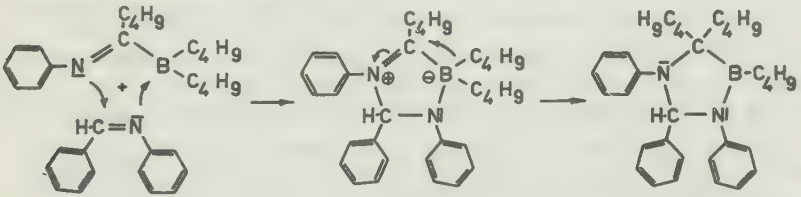
In einem ersten Reaktionsschritt wird Phenylisonitril an Tri-n-butylboran zum mesomeriefähigen Zwitterion (XVI) angelagert:

a (XVI) b

Über die Form b wird diese unbeständige Verbindung durch anionotrope Wanderung einer Butylgruppe umgelagert:

(XVII)

Das α-N-Phenylimino-butylboran (XVII) vermag sich nun an das in großem Überschuß vorhandene Benzalanilin in einer 1,3-dipolaroiden Cycloaddition anzulagern:



(XVIII) (XIX)

Anstelle der erwarteten Verbindung (XVIII) mit Formalladungen, erhält man das ladungsfreie 1,4-Diaza-2-boracyclopentan-Derivat (XIX). Es ist aus (XVIII) durch erneute anionotrope Wanderung einer Butylgruppe vom Bor an das benachbarte Kohlenstoffatom entstanden - diese Umlagerung entspricht der thermischen Isomerisierung von (IV) nach (V) bei Temperaturen über 100°C. (S.3). Die überraschend leichte Bildung von (XIX) bei Raumtemperatur findet ihre Erklärung in der Beteiligung des am Bor gebundenen dreibindigen Stickstoffatoms, dessen freies Elektronenpaar wenigstens teilweise zur Auffüllung des freien Bor-p_z-Orbitals in (XIX) befähigt sein sollte (siehe auch S. 15, IR-Diskussion).

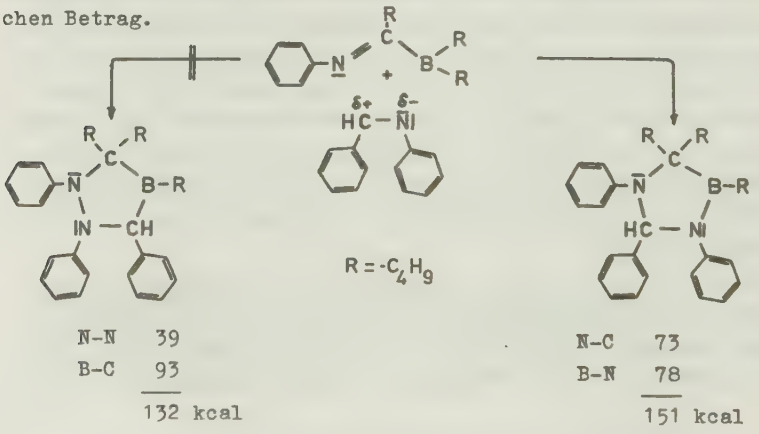
Die an der Luft bei Raumtemperatur für mehrere Monate beständige Verbindung wird durch einstündiges Erhitzen auf 240°C unter Stickstoff nicht verändert - ein deutlicher Hinweis dafür, daß wirklich das ladungsfreie Produkt vorliegt.[18)]

2. Über die Orientierung der Addition

Der bindungsunsymmetrische Dipolarophil Benzalanilin vermag im Prinzip das α-N-Phenylimino-butylboran in zwei Richtungen aufzunehmen.

Elektronische Faktoren haben einen wesentlichen Einfluß auf den Sinn der Orientierung. Auf Grund der verschiedenen Elektronegativität von Kohlenstoff und Stickstoff ist Benzalanilin im Grundzustand bereits so polarisiert, daß daraus ein anionischer Stickstoff resultiert. Dieser bindet bevorzugt zu dem stets elektrophilen Bor des Iminoborans.

Die Qualität der neuen σ-Bindungen beeinflußt nicht nur die Aktivitätsreihe von Dipolarophilen, sondern bestimmt auch mit die Orientierung. Nach dem "Prinzip des maximalen Gewinns an σ-Bindungsenergie"[17] muß die Bildung des 1,4-Diaza-2-boracyclopentans (XIX) energetisch begünstigt sein, da aus der Schließung einer CN- und BN-Einfachbindung eine um 19kcal höhere σ-Bindungsenergie resultiert, als bei der Knüpfung einer NN- und BC- Einfachbindung im isomeren 1,5-Diaza-3-boracyclopentan[19)20)]. Gesteht man der entstandenen BN-Bindung einen gewissen Doppelbindungscharakter zu, so erhöht sich der Gewinn an Bindungsenergie noch um einen ansehnlichen Betrag.



Die Werte gelten für die Bindungsenergie in kcal pro $6{,}023 \cdot 10^{23}$ einfache Bindungen.

3. Die Azomethin-Addukte und ihre Eigenschaften

Aus den Umsetzungen mit Azomethinen gingen folgende Derivate des 1,4-Diaza-2-boracyclopentans hervor:

Azomethin	Alkylboran	Addukte Ausbeute %	Smp.	Formel Nr.
Benzalanilin	$B(C_4H_9)_3$	65,3	102-103°	XIX
p,p'-Dichlor-benzalanilin	$B(C_4H_9)_3$	72,8	89°	XX
Benzalanilin	$B(C_3H_7)_3$	41,2	85°	XXI
Benzalanilin	$B(C_2H_5)_3$	58,5	85-87°	XXII

Entsprechende Ansätze mit Triäthylboran, Phenylisonitril und Benzalanilin bzw. p,p'-Dichlorbenzalanilin ergaben unter den schon geschilderten Versuchsbedingungen nur das Dimerisationsprodukt der Iminoborane. Die Schiff'schen Basen wurden zurückgewonnen. Offenbar erfolgte die Dimerisierung hier schneller als die Abfangreaktion. Erst als bei -78°C das Monoaddukt aus Isonitril und Alkylboran bereitet und dann der "Fänger" dazugegeben wurde, konnte nach dem Auftauen das gewünschte Produkt gewonnen werden. Die gleiche Erfahrung machten wir auch bei den Cycloadditionen von Trimethyl- und Triäthylboran an andere Mehrfachbindungen.

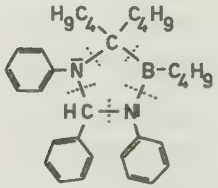
Sämtliche Azomethin-Addukte haben eine ausgeprägte Kristallisationsneigung. Sie sind schwer löslich in Alkoholen, gut löslich in allen unpolaren Lösungsmitteln. An der Luft werden sie langsam oxydiert. Ihre Beständigkeit nimmt zu bei größerem Alkylrest des Alkylborans, was sterische Gründe haben dürfte. Die längeren Reste behindern durch ihre Raumerfüllung die Wechselwirkung zwischen Bor- und Sauerstoffatom.

4. Die Strukturermittlung der Azomethin-Addukte

Aus den Daten des chemischen Abbaus und aus den Daten der IR- und H-KMR -Spektren konnte auf die Struktur der 1,4-Diaza-2-boracyclopentane geschlossen werden.

a) Abbau durch saure Hydrolyse

Etwa 80° heiße, halbkonzentrierte Salzsäure mit Dioxan als Lösungsvermittler spaltet das Derivat (XIX) in folgende Bruchstücke:



Anilin (91%, als Hydrochlorid)
Benzaldehyd (23%, als DNP)
Di-n-Butylketon (79%, als DNP)
n-Butylboronsäure, geringe Mengen

Der Vergleich der IR-Spektren und der Dünnschichtchromatogramme mit authentischen Präparaten stellte die Identität der Abbauprodukte sicher.

Die n-Butylboronsäure konnte nicht vollständig gereinigt werden, ihr Vorliegen erscheint durch das IR-Spektrum jedoch gesichert.

b) Auswertung der IR-Spektren

Als Beispiel der weitgehend übereinstimmenden IR-Spektren der 1,4-Diaza-2-boracyclopentane sei das der Verbindung (XXII) diskutiert:

Die Phenylgruppen erkennt man an der CH-Valenzschwingung bei 3060 cm^{-1}, den ausgeprägten Gerüstschwingungen bei 1600 und 1500 cm^{-1} und den Deformationsschwingungen der aromatisch gebundenen H-Atome bei 755 und 695 cm^{-1}. Die symmetrischen und asymmetrischen Venzschwingungen der aliphatischen Anteile

erscheinen zwischen 2700 und 2900 cm^{-1}, ihre Deformationsschwingungen zwischen 1445 und 1470 cm^{-1}.

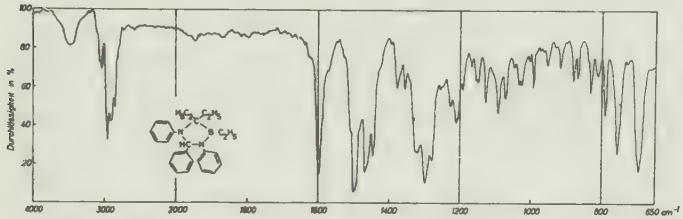
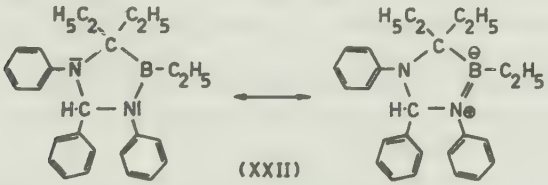


Abb.1: IR-Spektrum der Verbindung XXII

Ein deutlicher Hinweis dafür, daß wir in den 1,4-Diaza-2-boracyclopentanen tatsächlich die umgelagerte, ladungsfreie Form vorliegen haben, ist das Ausbleiben einer $\overset{\oplus}{C}=\overset{\ominus}{N}$-Absorption, die man im Bereich von 1560 - 1580 cm^{-1} erwarten würde[3].

Für die B-N -Bindung wäre eine sehr starke Absorption zwischen 1350 und 1430 cm^{-1} zu erwarten[21], da die Aminoborangruppierung einen erheblichen Doppelbindungsanteil durch Überlappung des freien Elektronenpaars am Stickstoff mit dem freien p_z-Orbital des Bors haben sollte.



(XXII)

Das Fehlen einer stärkeren Bande zwischen 1320 und 1440 cm^{-1} zeigt nun, daß in unserem Falle eine derartige Überlappung nur in untergeordnetem Maße zustandekommt, was gleichbedeutend ist mit der Aussage, daß das freie p_z-Orbital des Bors und das Orbital des freien Elektronenpaars am Stickstoff nicht koplanar angeordnet sind.
Andererseits erfordert die sofortige Bildung des ladungsfreien Ringsystems (S. 11) eine gewisse Beteiligung des freien Elektronenpaars am Stickstoff bei der Umlagerung.

c) Diskussion der H-KMR - Spektren

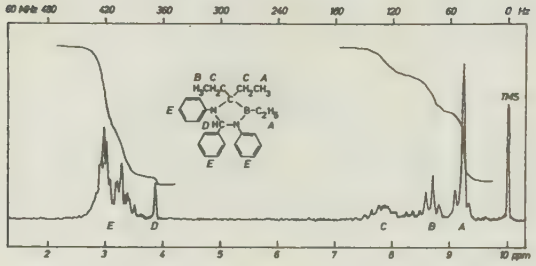


Abb.2: H-KMR-Spektrum der Verbindung XXII

Im Kernresonanzspektrum (60 MHz, innerer Standard TMS, Lösungsmittel CCl_4) der Verbindung XXII ist die Gruppe bei 9,0 - 9,4 τ als Triplett aufzufassen, dem ein Singulett überlagert ist. Das Triplett kommt einer Methylgruppe der Äthylgruppen am Kohlenstoff zu, das Singulett umfaßt die gesamte Äthylgruppe am Bor. Ein derartiges Zusammenfallen von Methylen- und Methylprotonen eines Äthylrestes am Bor wurde wiederholt beobachtet[22)3)].
Das Triplett bei 8,5 - 8,9 τ ist der anderen Methylgruppe von C-Äthyl zuzuordnen. Die Verschiebung zur niederen Feldstärke kann damit erklärt werden, daß eine gesamte Äthylgruppe in den Anisotropiebereich des N-Phenyl gelangt. Dies erklärt auch, warum die schlecht aufgelöste Gruppierung der C-Methylengruppen bis 7,5 τ hinabreicht.
Die Integration der einzelnen Gruppen entspricht dem Vorschlag. Das Signal bei 3,9 τ kommt dem benzylischen Proton zu, 15 aromatische Protonen schließen sich zwischen 2,6 und 3,7 τ an.

Im Kernresonanzspektrum (60 MHz, Standard TMS, Lösungsmittel $CDCl_3$) der Verbindung XIX erscheinen die 27 aliphatischen Protonen der Butylgruppen zwischen 7,8 und 9,5 τ als breites Signal mit komplexer Struktur, das Proton der $CH-C_6H_5$-Gruppe als Singulett bei 4,0 τ und 15 aromatische Protonen zwischen 2,8 und 3,6 τ .

B. Addition von Nitrilen

1. Darstellung und Eigenschaften

Nitrile erwiesen sich gegenüber α-N-Phenylimino-alkylborane als besonders aktive Dipolarophile. Die Adduktbildung erfolgte unter erheblicher Wärmetönung; besonders die Reaktionen mit Triäthyl- und Trimethylboran nahmen nach der abgewandelten Methode (Seite 13) beim Auftauen explosionsartigen Charakter an.

Molekulargewichte und Analysen ergaben Werte, die auf ein Verhältnis der Reaktionspartner (Phenylisonitril, Trialkylboran und Nitril) von 2:2:1 im Endprodukt schließen ließen. Es hatten sich offensichtlich zwei Äquivalente Phenyliminoboran mit einem Äquivalent Nitril verbunden.

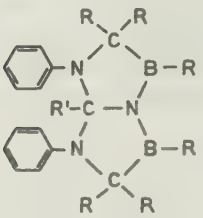
Aus den Umsetzungen mit verschiedenen Komponenten konnten folgende Nitriladdukte erhalten werden:

Nitril	Alkylboran	Addukte Ausbeute %	Smp.	Formel Nr.
Benzonitril	$B(C_4H_9)_3$	75,2	98-99°	XXIII
p-Chlorbenzonitr.	$B(C_4H_9)_3$	74,5	108-110°	XXIV
Chloracetonitril	$B(C_4H_9)_3$	60,5	75-76°	XXV
Benzonitril	$B(C_2H_5)_3$	61,5	127°	XXVI
Benzonitril	$B(CH_3)_3$	12,8	123°	XXVII

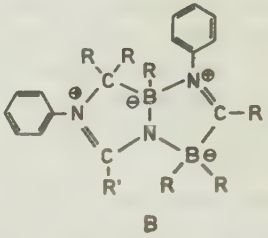
Die erhaltenen Verbindungen sind durchweg gut kristallisierbar und an der Luft völlig stabil. Sie zeigen das gleiche Lösungsverhalten wie die Azomethin-Addukte: d.h. sie sind gut löslich in unpolaren, schwer löslich in polaren Lösungsmitteln. Die Butylderivate haben eine schwach grüne Färbung, die Äthyl- und Methylderivate sind farblos. Kurzes Erhitzen von XXIII auf etwa 150° bewirkt bereits Zersetzung.

2. Strukturaufklärung

Für die Struktur der Nitril-Bisaddukte standen zwei isomere Verbindungen zur Diskussion:



A



B

R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9;

R'= C_6H_5, Cl-C_6H_5, Cl-CH_2;

Die symmetrische Struktur A wäre entstanden durch Anlagerung zweier α-N-Phenylimino-alkylborane an die CN-Dreifachbindung (C-5 und N-1).

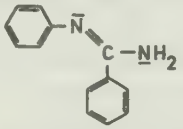
Struktur B wäre aus der 1,2-Addition des Phenyliminoborans an B-2 und N-1 des 1:1:1 - Addukts hervorgegangen.

Spektroskopische Daten alleine genügten nicht, die Struktur eindeutig festzulegen. Deshalb wurden umfangreiche Versuche durchgeführt, um durch einen gezielten chemischen Abbau charakteristische Bruchstücke zu erhalten. Abgebaut wurden die Bisaddukte aus Trimethyl-bzw. Triäthylboran, Phenylisonitril und Benzonitril (XXVI und XXVII).

a) Abbau durch Oxidation im sauren Milieu

Die bei Borverbindungen häufig angewandte Methode der Oxidation mit alkalischem Perhydrol in THF[23] versagte bei den Nitriladdukten. Nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluß konnte die eingesetzte Substanz zurückgewonnen werden. Ein IR-Spektrum zeigte, daß sie sich nicht verändert hatte.

Die Zugabe von Perhydrol zu der in THF gelösten und mit konzentrierter Salzsäure versetzten Substanz (XXVI) führte zu starker Wärmeentwicklung und Verfärbung nach Tiefrot. Beim Aufarbeiten konnte aus der wässrigen Phase in 91% iger Ausbeute N-Phenylbenzamidin isoliert werden:



Schmelzpunkt und IR-Spektrum waren mit einem authentischen Vergleichspräparat nach F.C.Cooper und M.W.Partridge[24] identisch.

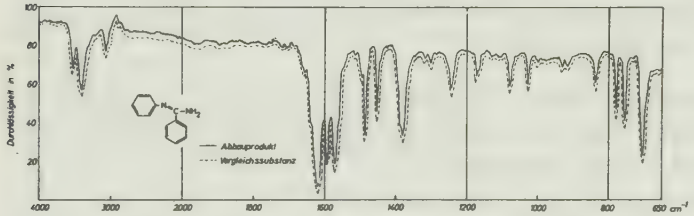


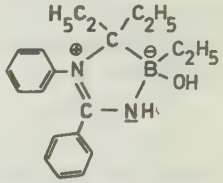
Abb.3: IR-Vergleich von N-Phenylbenzamidin

Andere Bruchstücke wurden bei dieser Abbaumethode nicht gefunden.
Durch diesen Befund konnte bereits die wichtige Aussage gemacht werden, daß der Orientierungssinn der Addition des Nitrils an das Phenyliminoboran dem der Azomethin-Addukte analog ist.

b) Abbau durch Hydrolyse mit halbkonzentrierter Schwefelsäure

80-90° heiße, halbkonzentrierte Schwefelsäure in Dioxan als Lösungsvermittler vermochte die Nitriladdukte nach etwa 5-6 Stunden Einwirkung zu spalten. Durch Zugabe von Wasser wurde aus dem Reaktionsgemisch ein dicker Kristallbrei abgeschieden, in dem Schwefelsäure salzartig gebunden war.

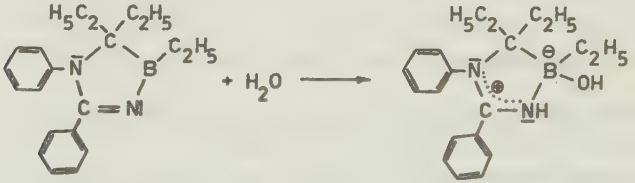
Aus dem gewaschenen und getrockneten Sulfat konnte mit Lauge eine freie Base gewonnen werden. Durch die Auswertung vieler spektroskopischer und analytischer Daten wurde folgende Struktur erschlossen:



(XXVIII)

Die Diskussion der Konstitutionsermittlung schließt sich an.
Beim Abbau des Äthylderivates (XXVI) betrug die Ausbeute an (XXVIII) 62 %, bezogen auf das Nitril-Addukt.
Neben diesem Derivat des 1,4-Diaza-2-boracyclopentens wurden im gleichen Ansatz noch 87,8% Anilin gefunden und als Benzanilid charakterisiert.

Verbindung (XXVIII) ist formal als Hydratisierungsprodukt des ursprünglich erwarteten 1:1:1 - Adduktes aus Isonitril, Alkylboran und Nitril anzusehen:



Beim Abbau mit Schwefelsäure wird offensichtlich ein Äquivalent Phenyliminoboran vom Nitril-Addukt abgespalten. Das Hauptbruchstück (XXVIII) beweist das Vorliegen des 1:1:1 - Adduktes im Molekül der Nitril-Verbindung.

Durch die Auswertung der spektroskopischen Daten wurden die chemischen Befunde bestätigt, und verfeinerte Aussagen über die Konstitution der Nitril-Addukte gewonnen.

c) IR-Spektren

Als Stellvertreter für die unter sich weitgehend identischen IR-Spektren der Nitril-Addukte sei das der Verbindung (XXVII) diskutiert:

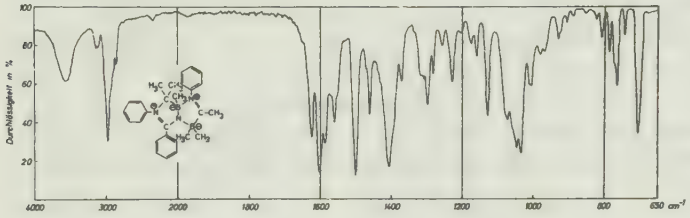
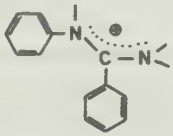


Abb.4: IR-Spektrum der Verbindung XXVII

Neben den Aromatenschwingungen bei 3075, 1592, 1493, 760 und 699 cm^{-1} sind die CH-Valenzschwingungen der Methylgruppen bei 2940 cm^{-1} und die CH-Deformationsschwingungen bei 1452 cm^{-1} gut zuzuordnen.
Die kleine Bande bei 2825 cm^{-1} ist nach R.Damico der symmetrischen CH-Valenzschwingung der Methylprotonen in α-Stellung zum vierbindigen Bor zuzuschreiben[25].

Alle IR-Spektren der Nitril-Addukte zeigen bis auf eine Ausnahme im Bereich zwischen 1620 und 1567 cm^{-1} drei charakteristische Schwingungen. Wir schreiben sie den gekoppelten asymmetrischen Valenz- und aromatischen Gerüstschwingungen des N-Phenyl-benzamidinium-Systems zu. In Verbindung (XXVII) liegen die Banden bei 1616, 1592 und 1578 cm^{-1}.



Die eine Ausnahme bildet das Addukt mit Chlor-Acetonitril, die Verbindung (XXV). Hier entfällt die zweite Phenylgruppe des Systems, so daß die Mesomeriemöglichkeiten herabgesetzt sind - eine Absorption um 1575 cm^{-1} bleibt aus.

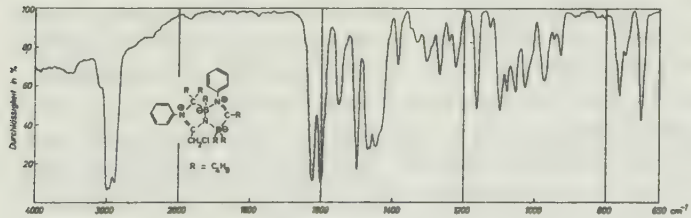
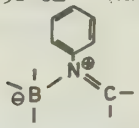


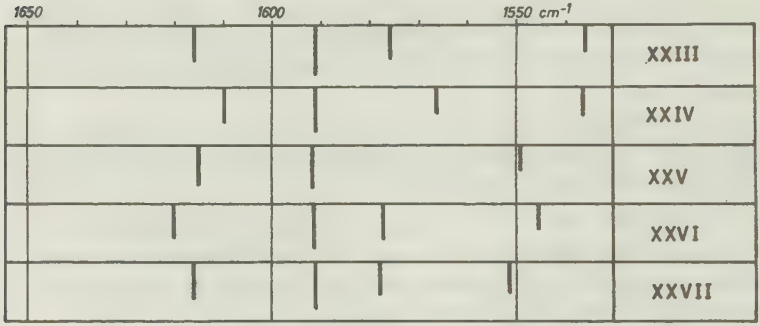
Abb.5: IR-Spektrum der Verbindung XXV

Aufschlußreich ist besonders die Bande bei 1552 cm^{-1} (XXVII) bzw. 1550 cm^{-1} (XXV), die der folgenden Gruppierung zuzuordnen ist:



Man findet sie auch bei einigen Immoniumsalzen, deren CN-Doppelbindungscharakter durch eine benachbarte S-haltige Gruppe herabgesetzt ist[26]. Die anderen Nitril-Addukte absorbieren ebenfalls in diesem Bereich.

Ein Ausschnitt aus den IR-Spektren aller Nitril-Verbindungen zeigt die Übereinstimmung der diskutierten Absorptionen:



Mit großer Sicherheit läßt sich durch die Auswertung der IR-Spektren die ladungsfreie Struktur A ausschließen. Weitere Argumente für das Vorliegen der Struktur B lieferten die Kernresonanzspektren.

d) H-KMR - Spektren

Im H-KMR-Spektrum der Verbindung XXVII (60 MHz, innerer Standard TMS, Lösungsmittel CCl_4) erscheinen die Methylprotonen als sechs scharfe Singuletts, davon drei bei ziemlich hohem Feld. Nach den Untersuchungen von R.Damico[25] an Tetraalkylboranaten bewirkt die negative Zentralladung am Bor eine chemische Verschiebung der Methylenprotonen nach sehr hohen Feldstärken. Die Interpretation des Spektrums schließt sich wegen der strukturellen Ähnlichkeit eng an die spektroskopischen Untersuchungen der Methyl-Derivate der beiden Bor-Stickstoff-

Heterocyclen IV und V an[27]. Es ergeben sich übereinstimmende Bandenlagen.

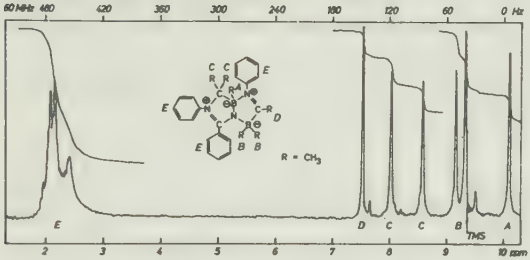
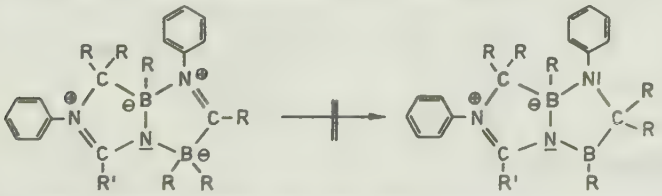


Abb.6: H-KMR-Spektrum der Verbindung XXVII

Die Methylgruppe am zentralen Boratom erscheint bei τ= 10,75 , die beiden Methylgruppen am zweiten vierbindigen Bor bei τ= 10,0 und τ= 9,85. Die beiden Singuletts bei τ= 9,20 und τ= 8,67 sind den Methylgruppen an C-5, das Singulett bei τ= 8,2 der Methylgruppe an C-8 zuzuordnen. 15 aromatische Protonen schließen sich zwischen 2,45 und 3,65 τ an. Die Integration der einzelnen Gruppen entspricht dem Vorschlag.

Das H-KMR-Spektrum der homologen Äthylverbindung XXVI ist im Aliphatenbereich bereits so komplex, daß eine Zuordnung nicht mehr möglich ist. Die Integration ergibt die geforderten Werte.

Die Ergebnisse der Kernresonanzspektren sprechen eindeutig für Strukturvorschlag B. Sie schließen auch das umgelagerte Isomere von B aus. Eine Umlagerung analog den Azomethin-Addukten bei der Synthese wird also hier nicht beobachtet.



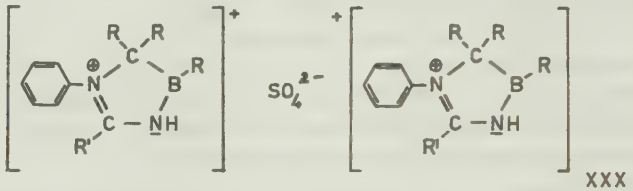
Die Nitril-Addukte sind Derivate des 1,6-Dibora-2,4,7-triaza-bicyclo-[3,3,0]-octan - Systems.

e) Massenspektrum von XXVI

Das Massenspektrum der Verbindung XXVI bestätigt das thermoelektrisch bestimmte Molekulargewicht: das Molekülion liegt bei m/e = 505. Weitere intensive Spitzen findet man bei m/e = 476 (505-476=29 ≙ $-C_2H_5$), 435 (505-435=70 ≙ $C(C_2H_5)_2$) und 315 (505-315=190 ≙ $C_6H_5NC + (-C_2H_5)_3$).

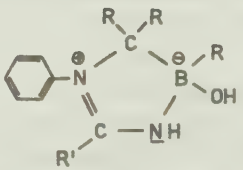
3. Die Hydrolyseprodukte der Nitril-Addukte

Die bei der Hydrolyse mit halbkonzentrierter Schwefelsäure auftretenden Bruchstücke wurden bereits auf Seite 20 vorgestellt. Das salzartige Vorprodukt erwies sich nach der Analyse und der Bestimmung des Sulfatgehaltes als "Doppelsalz":



XXX

Mit wässriger NaOH wurde daraus die freie Base erhalten. Nach den Analysendaten und dem Molekulargewicht lag das Hydratisierungsprodukt des 1:1:1 -Adduktes aus Phenylisonitril, Benzonitril und Trialkylboran vor.
Der chemische Abbau und spektroskopische Daten erhärteten die vorgeschlagene Struktur.



R = C_2H_5, Smp. 137° (XXVIII)

R = CH_3, Smp. 143° (XXIX)

a) Chemischer Abbau

Die Oxydation von (XXVIII) mit Perhydrol im sauren Medium führte auch hier zu N-Phenyl-benzamidin. (Ausbeute 96%). Es wurde wie auf Seite 19 beschrieben, identifiziert.

Die Dialkylgruppierung im Molekül konnte als Keton charakteri-

siert werden. Hierfür wurde die Verbindung in Äther mit Lithiumalanat reduzierend gespalten und anschließend mit Perhydrol oxydiert. Diäthylketon wurde in 49% iger Ausbeute als DNP identifiziert.

b) IR-Spektren

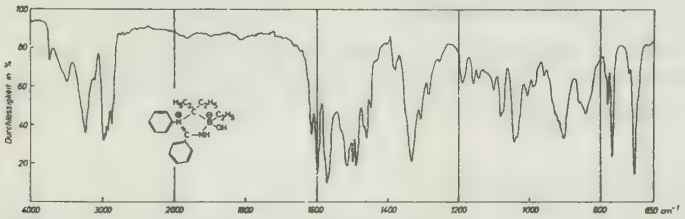


Abb.7: IR-Spektrum der Verbindung XXVIII

Neben den charakteristischen Aromaten- und Aliphaten-Absorptionen fällt auch hier - wie bei den Nitril-Addukten - das System der drei Banden zwischen 1620 und 1570 cm^{-1} auf. Die Ursache ist wieder der N-Phenylbenzamidinium-Anteil im Molekül. Die breite Bande bei 3250 cm^{-1} muß der NH- und OH-Schwingung gleichzeitig zugeordnet werden. Ein Spektrum in Fluorolube S30 erhärtet diese Annahme.

c) H-KMR-Spektren

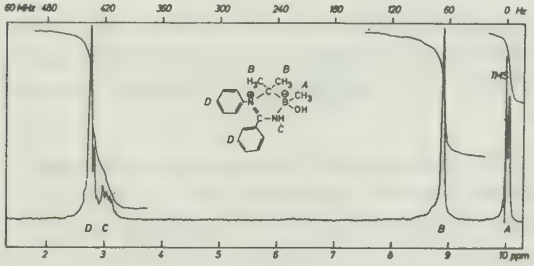


Abb.8: H-KMR-Spektrum der Verbindung XXIX

Die H-KMR-Spektren stehen mit der angegebenen Struktur in Einklang. So zeigt das Spektrum von (XXIX) (60 MHz, interner Standard TMS, Lösungsmittel $CDCl_3$) Signale bei 10,1 und 8,8 τ im Intensitätsverhältnis von 1:2. Das Singulett bei der hohen Feldstärke ist der Methylgruppe am Bor, das andere den beiden Methylgruppen am C-Atom zuzuordnen. Zwischen 3,3 und 2,3 τ erscheinen die aromatischen Protonen, das Proton am Stickstoff ist hier mit enthalten.

Im Spektrum der homologen Äthylverbindung (XXVIII) ist der Aliphatenbereich wesentlich komplexer; die Integration bringt die geforderten Werte.

d) Massenspektrum von XXVIII

Das Massenspektrum von Verbindung XXVIII bestätigt das thermoelektrisch bestimmte Molekulargewicht: das Molekülion liegt bei m/e = 322. Intensive Massenpeaks treten noch auf bei m/e = 321 (322-321=1 $\hat{=}$ H), 304 (322-304=18 $\hat{=}$ H_2O) und 293 (322-293= 29 $\hat{=}$ $-C_2H_5$).

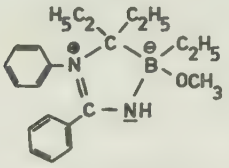
4. Die Methanolyseprodukte der Nitril-Addukte

Die Umsetzung des "Doppelsalzes" XXX mit wässriger Natronlauge führte zu einem Derivat des 1,4-Diaza-2-bora-cyclopentens XXVIII, einem Bor-Stickstoff-Heterocyclus, von dem H.Haußleiter bereits zwei Vertreter beschrieben hat[8].

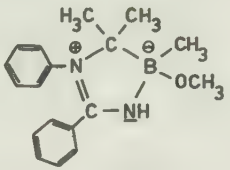
Wird das mit Äther gewaschene und getrocknete Salz XXX unter Stickstoff in absolutem Methanol suspendiert und allmählich mit absolutem Triäthylamin versetzt, so geht es unter leichter Wärmetönung in Lösung.

Nach dem Abziehen von überschüssigem Triäthylamin und Methanol wurden aus Cyclohexan schwach grüne Kristalle gewonnen, die sich als Methanolyseprodukt des 1:1:1 - Adduktes aus Phenylisonitril, Benzonitril und Triäthylboran erwiesen. (Ausbeute: 77,2%).

Bei der Darstellung der Bor-Stickstoff-Bicyclen XXVI und XXVII konnten bei der Aufarbeitung nach dem Versetzen mit Methanol aus dem Filtrat mit Cyclohexan Kristalle erhalten werden, die ebenfalls die Methanolyseprodukte der 1:1:1 - Addukte darstellten:



XXXI



XXXII

Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum zeigten die Identität; Verbindung XXXI war also auf zwei verschiedenen Wegen zugänglich. Im Reaktionsgemisch mußte neben dem Bicyclus auch das 1:1:1 - Addukt vorgelegen haben, das sich beim Aufarbeiten mit Methanol verband.

Die Strukturaufklärung schloß sich eng an die der analogen Hydroxyverbindungen an.

Der Salzsäure/Perhydrol - Abbau von XXXI lieferte in 74,9% iger Ausbeute N-Phenylbenzamidin.

a) IR-Spektren

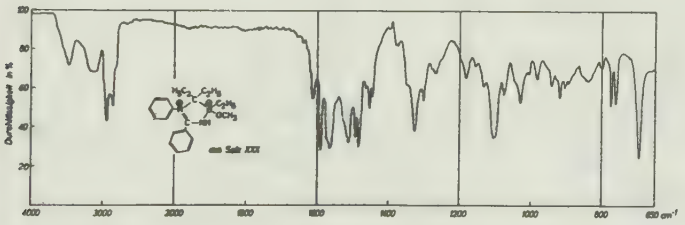


Abb.9: IR-Spektrum der Verbindung XXXI, aus XXX

Die völlig identischen IR-Spektren der auf zwei Wegen gewonnenen Verbindung XXXI zeigen als charakteristische Banden bei

3125 cm^{-1} die NH- und bei 1100 cm^{-1} die OCH_3- Schwingung.

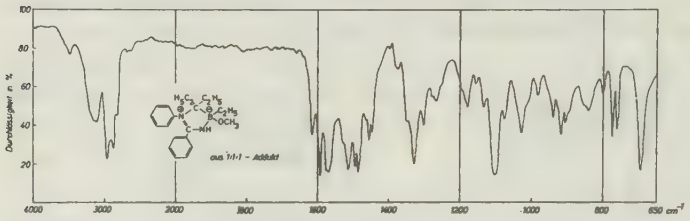


Abb.10: IR-Spektrum der Verbindung XXXI, aus 1:1:1-Addukt

Im übrigen ist das Spektrum dem der analogen Hydroxyverbindung sehr ähnlich.

b) H-KMR-Spektren

Die H-KMR-Spektren der Methoxy-Verbindungen XXXI und XXXII gleichen den der analogen Hydroxy-Verbindungen bis auf das Singulett bei 6,65 τ. Dieses kommt der aliphatischen Methoxygruppe zu; die Lage entspricht dem Literaturwert[28]. Die Integration ergibt befriedigende Werte.

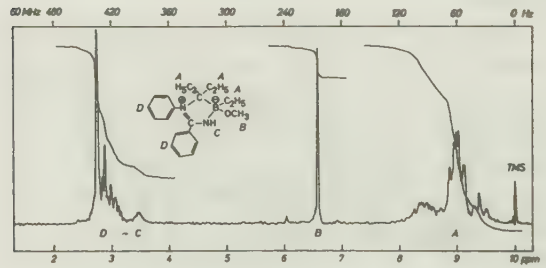
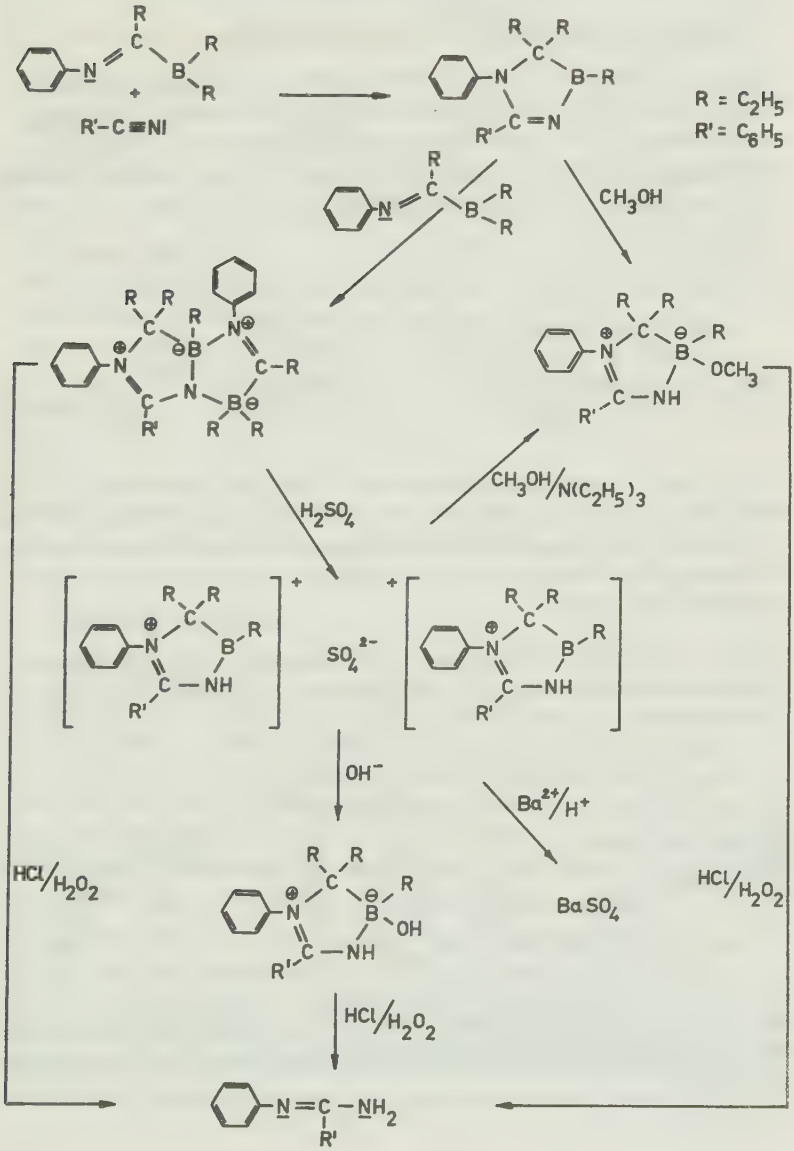


Abb.11: H-KMR-Spektrum der Verbindung XXXI

c) Massenspektrum von XXXI

Das Molekülion erscheint bei m/e = 336. Charakteristische Bruchstücke findet man bei m/e = 335 (336-335=1 ≙ H), 307 (335-307= 29 ≙ $-C_2H_5$) und 304 (336-304=32 ≙ CH_3OH).

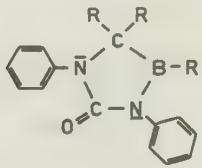
Reaktionsschema der Nitril-Addukte



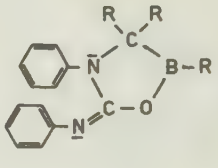
C. Addition von Phenylisocyanat und Phenylsenföl

1. Darstellung und Eigenschaften der Addukte

Phenylisocyanat und Phenylsenföl verfügen über zwei Doppelbindungen vergleichbarer dipolarophiler Aktivität. Hier bestand sowohl die Möglichkeit einer Addition an die CO- bzw. CS-Bindung, als auch an die CN-Bindung der kumulierten Systeme. Zwei verschiedene Strukturen standen zur Diskussion, z.B. für Phenylisocyanat:



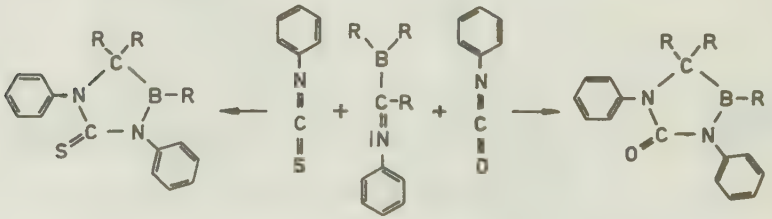
A



B

Eine inverse Orientierung bei der Addition schien nach unseren Erfahrungen mit Azomethinen und Nitrilen ausgeschlossen. Elektronische Faktoren und die σ-Bindungsenergie-Regel sprachen ebenfalls dagegen.

Phenylisocyanat und Phenylsenföl reagierten glatt mit den α-N-Phenylimino-alkylboranen zu Verbindungen folgender Konstitution:



Die entstandenen Ringsysteme sind als 1,4-Diphenyl-2,3,3'-trialkyl-1,4-diaza-2-boracyclopentan-5-one, bzw. -5-thione zu bezeichnen.

Iso(thio)cyanat	Alkylboran	Addukte Ausbeute %	Smp.	Formel Nr.
Phenylisocyanat	$B(C_4H_9)_3$	61,3	54°	XXXIII
Phenylsenföl	$B(C_4H_9)_3$	62,5	101°	XXXIV
Phenylsenföl	$B(C_2H_5)_3$	75,3	98°	XXXV

Verbindung XXXIII ist in allen gängigen Lösungsmitteln gut löslich; sie wurde deshalb destilliert (Sdp. 190-192°/0,005 mmHg) und über eine Säule mit Al_2O_3 (basisch, Akt.I) gereinigt. An der Luft erleidet die Substanz Zersetzung.
Die Addukte XXXIV und XXXV scheiden sich aus Methanol in sargdeckelartigen, langen Kristallen ab und sind an der Luft völlig stabil.

Das Molekulargewicht und die Analysendaten paßten genau auf 1:1:1 - Addukte. Auskunft über die Struktur gaben der chemische Abbau und spektroskopische Untersuchungen.

2. Strukturermittlung

a) Chemischer Abbau

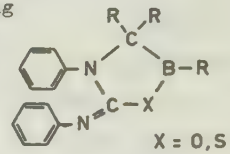
40° warme, konzentrierte Salzsäure in Dioxan als Lösungsvermittler spaltet nach einigen Stunden das Phenylisocyanat-Addukt XXXIII in N,N'-Diphenylharnstoff (61 %) und Di-n-butylketon (22 %). Beide Abbauprodukte waren mit unabhängig bereiteten Vergleichspräparaten identisch. Der Harnstoff wurde durch Mischschmelzpunkt und Vergleich des IR-Spektrums identifiziert, Di-n-butylketon als DNP im Dünnschichtchromatogramm.

Das Senföl-Addukt XXXV hielt der Behandlung mit Säure stand. In 15% iger Natronlauge konnte jedoch durch Zugabe von Perhydrol eine Spaltung erreicht werden. Dabei wurden 54% N,N'-Diphenylharnstoff erhalten. Es hat also gleichzeitig eine Entschwefelung stattgefunden, die unter diesen Bedingungen bei ähnlichen Verbindungen auch von anderen Autoren beobachtet

wurde[29,30]. Diäthylketon wurde zu 31% als DNP isoliert. Beide Abbauprodukte konnten wie oben identifiziert werden.

b) IR-Spektren

Die Befunde des chemischen Abbaus schließen isomere Oxa- und Thia-azaboracyclopentane - durch Anlagerung der C=O- bzw. C=S- Bindung der bifunktionellen Dipolarophilen an das Phenyliminoboran entstandene Strukturen - nicht aus, da diese gleichermaßen zu N,N'-Diphenylharnstoff und Dialkylketon gespalten würden. Einen eindeutigen Konstitutionsentscheid ermöglichen die IR-Spektren von XXXIII, XXXIV und XXXV.



So zeigt das Phenylisocyanat-Addukt XXXIII eine kräftige Carbonylvalenzschwingung bei 1730 cm^{-1}, wie es für cyclische Semicarbazide und Harnstoffe, deren α-Stickstoff einen elektronenanziehenden Rest trägt, zu erwarten ist[31]. Diese kurzwellige Bande ist mit der Absorption phenylkonjugierter CN-Doppelbindungen unvereinbar[32].

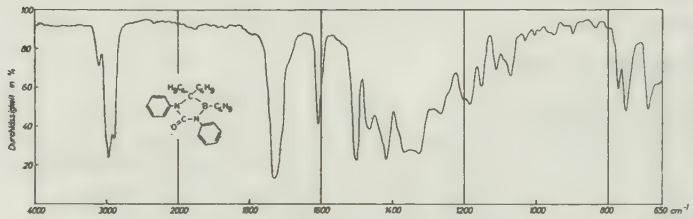


Abb.12: IR-Spektrum der Verbindung XXXIII

G.M.Ettlinger[33] verband mit der CN-Doppelbindung substituierter Thioharnstoffe eine charakteristische Schwingung bei 1665-1590 cm^{-1}. Im Gegensatz dazu weisen die IR-Spektren der Phenylsenföl-Addukte XXXIV und XXXV im Doppelbindungsbereich nur die aromatischen Streckschwingungen bei 1600 und 1500 cm^{-1} auf. Ob die kräftigen Absorptionen bei 1425 bzw. 1430 cm^{-1} der CS-Valenzschwingung zuzuschreiben sind, sei dahingestellt.

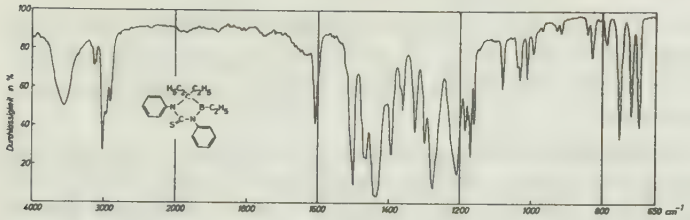


Abb.13: IR-Spektrum der Verbindung XXXV

c) H-KMR-Spektren

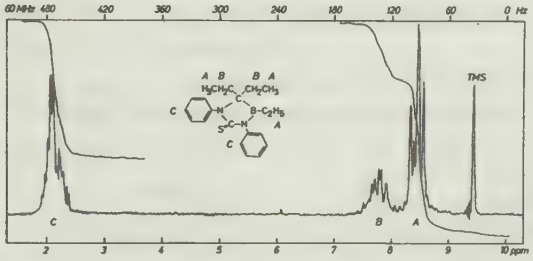


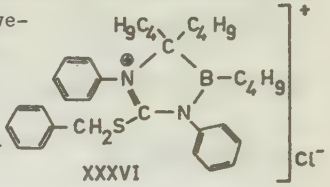
Abb.14: H-KMR-Spektrum der Verbindung XXXV

Im Kernresonanzspektrum (60 MHz, innerer Standard TMS, Lösungsmittel $CDCl_3$) der Verbindung XXXV ist die Gruppe bei 8,8 - 9,3 τ als Triplett aufzufassen, dem ein Singulett überlagert ist. Das Triplett kommt den beiden Methylgruppen der Äthylreste am Kohlenstoff zu, das Singulett umfaßt die gesamte Äthylgruppe am dreibindigen Bor.
Das Quadruplett zwischen 8,0 und 8,6 τ ist den beiden Methylengruppen der verbleibenden Äthylreste zuzuordnen. Zwischen 2,4 und 3,1 τ schließen sich 10 aromatische Protonen an. Die Integration der einzelnen Gruppen entspricht dem Vorschlag.

3. Reaktionen mit den Senföl-Addukten

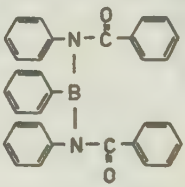
Der Versuch einer Überführung von XXXIV in XXXIII durch mehrstündiges Kochen von XXXIV in Benzol mit einem Überschuß von Quecksilberoxyd mißlang, es wurden 92% der Ausgangsverbindung zurückgewonnen.

Um die exocyclische CS-Doppelbindung in XXXIV zu beweisen, wurde versucht, mit Benzylchlorid am Schwefel zu alkylieren. Es entstand zwar ein neues Produkt, dessen H- und N-Analysenwerte dem Thioalkylierungsprodukt XXXVI entsprachen, der Kohlenstoffwert fiel jedoch mehrmals um etwa 2% zu tief aus. Möglicherweise treten bei der Analytik borhaltiger Salze Schwierigkeiten auf.



XXXVI

M.F.Lappert und Mitarbeiter[34] beschreiben eine für uns interessante Reaktion. Phenylisocyanate und Senföle bilden mit Triphenylboran alleine Diamidoborane folgender Struktur: Auch hier erfolgt Addition an die CN-Doppelbindung unter Spaltung einer B-Phenylbindung.

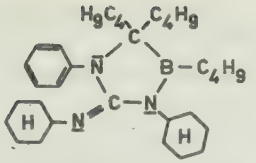


D. Addition von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid

1. Darstellung und Eigenschaften des Addukts

Eine Cycloaddition der α-N-Phenylimino-alkylborane an Carbodiimide bot die Chance, borhaltige Spiroverbindungen zu erhalten, indem beide CN-Doppelbindungen des kumulierten Systems zu Bisaddukten reagierten.

N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid vereinigte sich tatsächlich unter beträchtlicher Wärmetönung mit dem in situ erzeugten dipolaroiden System. Aus der Analyse und dem Molekulargewicht war jedoch ersichtlich, daß es nur zu einer 1:1:1 - Adduktbildung kam, eine der beiden CN-Doppelbindungen blieb also im Reaktionsprodukt erhalten:



Smp. 89°

XXXVII

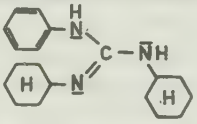
Das 1-Cyclohexyl-2,3,3'-tri-n-butyl-4-phenyl-5-cyclohexylimino-1,4-diaza-2-boracyclopentan wurde in 79% iger Ausbeute erhalten. Die Reinigung erwies sich als äußerst schwierig, da sich XXXVII in allen gängigen Lösungsmitteln sehr gut löst. Es konnte aus Nitromethan kristallin erhalten werden, begleitende Nebenprodukte wurden durch mehrmaliges Reinigen über eine Al_2O_3-Säule (basisch, Akt.I) weitgehend entfernt.

N,N'-Di-p-tolylcarbodiimid wurde ebenfalls zur Reaktion gebracht. Doch konnte das Produkt trotz großer Bemühungen nicht analysenrein bekommen werden.

2. Strukturermittlung

a) Chemischer Abbau

Verbindung XXXVII läßt sich ebenso wie das Senföl-Addukt im alkalischen Milieu oxydativ spalten. Neben Di-n-butylketon, das in 43% iger Ausbeute gefunden und wie üblich identifiziert wurde, entstand in 89,9% iger Ausbeute eine freie Base, die sich als N,N'-Dicyclohexyl-N''-phenylguanidin erwies. Die Identität wurde durch Mischschmelzpunkt (169-170°) und IR-Vergleich mit einem authentischen Präparat gesichert. Die Vergleichssubstanz wurde nach einer Vorschrift von J.Bartos gewonnen[35].



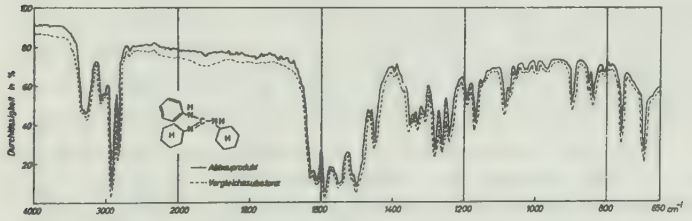


Abb.15: IR-Vergleich von N,N'-Dicyclohexyl-N''-phenylguanidin

Das Auffinden des Guanidin-Derivates beweist eindeutig die für XXXVII postulierte Verknüpfung im Ring.

b) IR-Spektrum

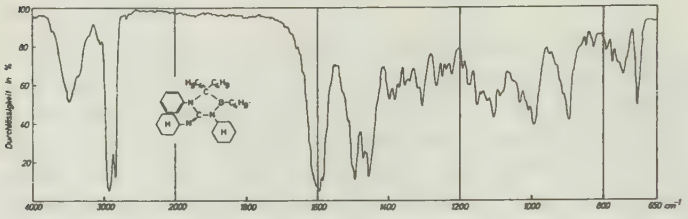


Abb.16: IR-Spektrum der Verbindung XXXVII

Auffallend ist die breite Absorptionsbande im Bereich um 1600 cm^{-1}. Sie muß der aromatischen Streckschwingung und der exocyclischen CN-Doppelbindung gleichzeitig zugeschrieben werden. Ebenso wie in den vorher beschriebenen Diazaboracycloalkanen sind auch hier die BN-Valenzschwingungen IR-inaktiv.

3. Reaktion von XXXVII mit Methanol

Verbindung XXXVII löst sich unter Wärmeentwicklung in Methanol. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Lösung große, quaderförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 61° ab. Sie sind gut aus Methanol umkristallisierbar. Die Analyse ergab Werte, die auf Verbindung XXXVII + zwei Methanol schließen ließ (XXXVIII). Die Ausbeute betrug 95%.

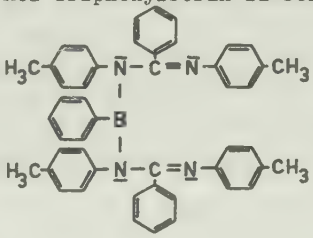
Beim halbstündigen Erhitzen auf 80° im Wasserstrahlvakuum konnte in einer dazwischengeschalteten Kühlfalle Methanol kondensiert werden, das gaschromatographisch charakterisiert wurde. Das verbleibende, farblose Öl ergab Analysenwerte, die auf eine Verbindung XXXVII + ein Methanol paßten (XXXVIV). Durch erneute Zugabe von Methanol wurde XXXVII zurückgewonnen.

Aus diesen Befunden konnte geschlossen werden, daß sich offensichtlich ein Mol Methanol mit XXXVII chemisch verbindet, während das zweite Mol nur als Kristall-Methanol vorliegt. Die Struktur der Methanol-Addukte wurde nicht genauer untersucht.

4. Reaktion von Carbodiimiden mit Arylboranen

Wie Phenylisocyanat und Phenylsenföl reagieren auch Carbodiimide schon alleine mit Aryl- und Halogenarylboranen. Lappert und Mitarbeiter[36] kommen durch Reaktion von zwei Mol N,N'-Di-p-tolylcarbodiimid und einem Mol Triphenylboran zu folgendem Produkt:

Wie in unserem Fall reagiert nur eine CN-Doppelbindung des Carbodiimid-Systems.



E. Versuche zur Addition an andere CN-Doppelbindungen

Obwohl sich im Verlaufe unserer Arbeiten das CN-Mehrfachbindungssystem als das Ertragreichste erwies, schlugen doch einige Versuche zur 1,3-dipolaroiden Cycloaddition fehl.

So wurden die Erwartungen, mit Benzalazin und Hydrobenzamid jeweils Bisaddukte mit den α-N-Phenylimino-alkylboranen zu bekommen, nicht erfüllt. Ebenso brachten Umsetzungen mit Benzaldoxim keine greifbaren Ergebnisse.

F. Allgemeines über Azaboracycloalkane

Innerhalb der vergangenen zehn Jahre hat sich mit den Azaboracycloalkanen ein neues Arbeitsgebiet der Borchemie eröffnet. Die Synthese von einem der einfachsten Azaboracycloalkane, dem 2-Methyl-1,3-diaza-2-boracyclopentan durch Goubeau und Zappel[37], war zugleich die erste Darstellung eines aus Bor, Stickstoff und Kohlenstoff aufgebauten Ringsystems, in dem alle Ringatome σ-gebunden sind.

Inzwischen sind über die Klasse dieser Bor-Stickstoff-Heterocyclen bereits mehrere zusammenfassende Artikel erschienen[38,39].

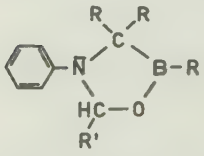
Den bisher synthetisierten vier Grundtypen[40] konnten wir mit den 1,4-Diaza-2-boracyclopentanen ein weiteres System hinzufügen, und die 1,3-dipolaroide Cycloaddition für Bor-Stickstoff-Heterocyclen allgemein zugänglich machen.

Obwohl Bor-Stickstoff-Kohlenstoff-Ringsysteme primär aus theoretischen Gründen (zum Studium der Bindungsverhältnisse) untersucht wurden, zeichnen sich schon heute gewisse Verwendungsmöglichkeiten ab: Eingehende Untersuchungen sind im Gange, ihre Anwendung in der Krebstherapie zu erforschen[41], und die Verwendung borhaltiger Heterocyclen als Insektizide, Fungizide und Antiseptika ist bereits patentiert[42,43].

III) Addition von CO-Doppelbindungen an α-N-Phenylimino-alkylborane

A. Addition von aromatischen Aldehyden

Die Reaktion von α-N-Phenylimino-alkylboranen mit Aldehyden zu Derivaten des 1-Bora-2-oxa-4-azacyclopentans schien erfolgversprechend, da die CO-Doppelbindung besonders von Aldehyden als Dipolarophil in vielen Fällen gute Ergebnisse bringt[17]. Außerdem verwandte M.E.D.Hillman in der bereits auf Seite 6 zitierten Arbeit[16] ausschließlich aliphatische Aldehyde, um das als Zwischenstufe auftretende Acylalkylboran zu Derivaten des Bora-dioxolans abzufangen. Diese Reaktionsprodukte werden als unter Stickstoffatmosphäre für lange Zeit stabil beschrieben.



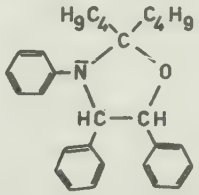
Die Reaktionsbereitschaft der Aldehyde ist nicht verwunderlich, denn gerade die Knüpfung der BO-Bindung scheint der Startpunkt und energetisch attraktive Schritt der Cycloaddition zu sein - der Gewinn an σ-Bindungsenergie von 93 kcal ist noch höher als der der BN-Bindung von 78 kcal/Mol Bindung.

Der Orientierungssinn bei der Addition war eindeutig: Die Polarisierung der Aldehyde im Grundzustand ergibt einen anionischen Sauerstoff, der sich bevorzugt mit dem elektrophilen Boratom verbindet.

Beim Versuch zur Darstellung des oben postulierten Heterocyclus wurden in Dioxan äquimolare Mengen von Phenylisonitril, Tri-n-butylboran und Benzaldehyd gleichzeitig bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde noch zwei Stunden auf 60° erwärmt. Beim Aufarbeiten konnten aus dem zurückbleibenden, orangeroten Öl durch Anreiben mit Methanol farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 101° isoliert werden.

Durch Abwandlung des Lösungsmittels, der Reaktionstemperatur und des Zugabemodus, sowie der Verwendung der doppelt-äquimolaren Menge Benzaldehyd, konnte die Ausbeute erheblich gesteigert werden. Die Substanz war nach einmaligem Umkristallisieren analysenrein.

Die Verbindung enthielt Stickstoff, jedoch kein Bor. Aus den Daten der Elementaranalyse, dem Molekulargewicht, den IR- und H-KMR-Spektren, sowie den Produkten des chemischen Abbaus, wurde die Struktur des 1,3-Oxazolidins XL erschlossen:



XL

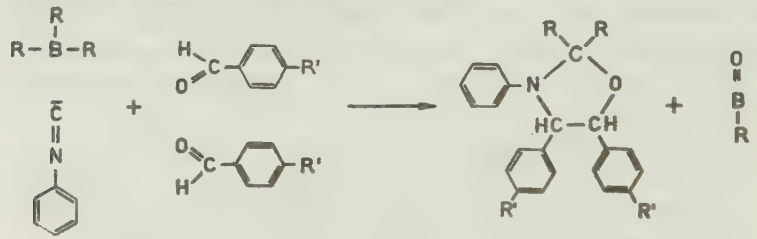
Entsprechende Versuche, Butyraldehyd und Acetophenon als Dipolarophile auf α-N-Phenylimino-alkylborane einwirken zu lassen, waren ohne Erfolg.

Weitere Umsetzungen jedoch mit p-Chlorbenzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd und p-Tolylaldehyd, sowie analoge Reaktionen mit Triäthylboran, lieferten bei ähnlichen Bedingungen die erwarteten Produkte in vergleichbaren Ausbeuten:

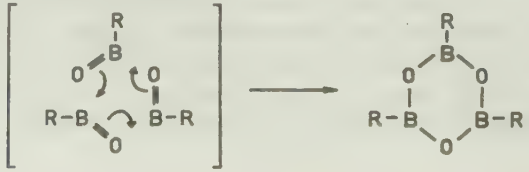
Aldehyd	Alkylboran	Oxazolidine Ausbeute %	Smp./Sdp.	Formel Nr.
Benzaldehyd	$B(C_4H_9)_3$	80,5	101°	XL
p-Chlorbenzald.	$B(C_4H_9)_3$	72,2	136°	XLI
p-Tolylaldehyd	$B(C_4H_9)_3$	65,7	96°	XLII
p-Nitrobenzald.	$B(C_4H_9)_3$	66,0	164°	XLIII
p-Nitrobenzald.	$B(C_2H_5)_3$	62,3	167°	XLIV
Benzaldehyd	$B(C_2H_5)_3$	61,2	150°/0,001	XLV
p-Chlorbenzald.	$B(C_2H_5)_3$	80,1	104°	XLVI

1. Die gleichzeitige Bildung von Oxazolidin und Boroxol

Die Bruttoreaktion läßt sich folgendermaßen darstellen:



Es reagieren also zwei Mol Aldehyd mit je einem Mol Phenylisonitril und Alkylboran unter Ringschluß, wobei vom Alkylboran zwei Alkylgruppen im Oxazolidin erscheinen. Das Fragment [O=B-R] ist monomer äußerst unbeständig und trimerisiert sich noch im Reaktionsgeschehen zu dem unter Luftausschluß haltbaren Trialkylboroxol:

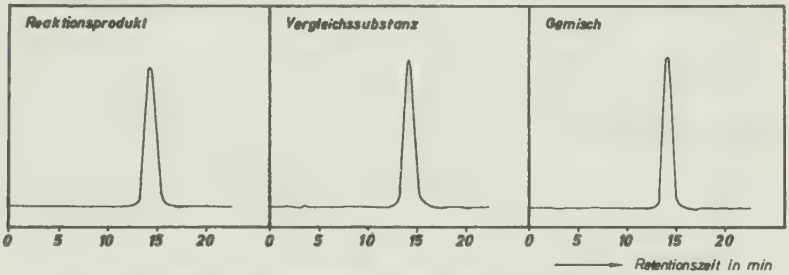


Dieses erleidet jedoch leicht Methanolyse zum entsprechenden Alkylborsäuremethylester $R\text{-}B(OCH_3)_2$[45], und wurde daher beim Aufarbeiten mit Methanol als solches nicht gefunden.

Es mußte also versucht werden, gleich nach dem Abziehen des Lösungsmittels eventuell entstandenes Boroxol aus dem Reaktionsgemisch herauszudestillieren.

Tatsächlich konnte bei einem Versuch mit Tri-n-butylboran durch Destillation im Ölvakuum eine wasserklare Flüssigkeit gewonnen werden, die bei Luftzutritt rasch hydrolysierte. Wiederholte Destillation ergab einen Siedepunkt von 126-128°C/12 mm Hg, was dem Literaturwert für Tri-n-butylboroxol entspricht[45]. Die Ausbeute betrug 52%.

Die Identifizierung der farblosen Flüssigkeit gelang mit Hilfe eines authentischen Vergleichspräparates[46] IR-spektroskopisch und gaschromatographisch:



Säule: 2m Edelstahlrohr mit 10% SE 30 auf Chromosorb W
Säulentemperatur: 170° Einspritzblock: 190°

Abb.17: GC-Vergleich von Tri-n-butylboroxol

Bei einem weiteren Versuch mit p-Chlorbenzaldehyd, Phenylisonitril und Triäthylboran als Reaktionspartner konnte beim Aufarbeiten eine Fraktion mit dem Siedepunkt 52-53°/14 mm Hg isoliert werden: Triäthylboroxol in einer Ausbeute von 49%. Dieses ist noch wesentlich hydrolyseempfindlicher als sein höher Homologes.

Der mit dem Literaturwert übereinstimmende Siedepunkt und das bandenarme IR-Spektrum ermöglichten die Identifizierung.

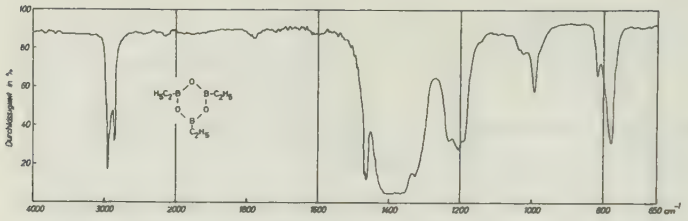


Abb. 18: IR-Spektrum von Triäthylboroxol

Im Spektrum des Triäthylboroxols liegt bei 1380 cm^{-1} das Maximum der für die BO-Streckschwingung typisch breiten, sehr starken Bande. Der BC-Valenzschwingung ist die mittelstarke Bande bei 1230 cm^{-1} zuzuordnen. Banden bei 2975 und 2875 cm^{-1} gehören asymmetrischen und symmetrischen CH-Valenzschwingungen der Äthylgruppen; die zugehörige Deformationsschwingung liegt bei 1465 cm^{-1}.

2. Strukturaufklärung der Oxazolidine

a) H-KMR-Spektren

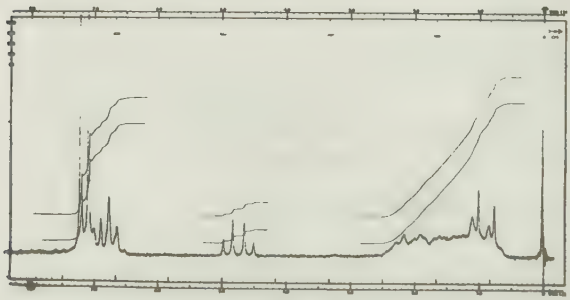


Abb.19: H-KMR-Spektrum der Verbindung XL

Das H-KMR-Spektrum der Verbindung XL (60 MHz, Lösungsmittel $CDCl_3$, innerer Standard TMS) zeigt:

1) bei 7,5 - 9,4 τ das nichtaufgelöste Multiplett von 18 Protonen der Butylgruppen,

2) bei 5,25 τ die beiden aliphatischen Protonen am Ring als AB-System mit der Kopplungskonstanten J=8 Hz,

3) bei 2,7 - 3,5 τ 15 aromatische Protonen. Von diesen 15 Protonen erscheinen je 5 in zwei scharfen, nicht aufgespaltenen Peaks bei 2,7 und 2,9 τ, die einer C_6H_5-C -Gruppierung zuzuordnen sind. Die restlichen 5 Protonen verteilen sich auf ein Triplett um 3,2 τ und sind demzufolge der C_6H_5-N -Gruppierung zuzuschreiben.

Aus dem Spektrum geht bereits hervor, daß zwei Butylgruppen vom Alkylboran, die Phenylisonitrilkomponente und zwei Mol Benzaldehyd in das Molekül eingegangen sind. Das AB-System beweist die CC-Verknüpfung der beiden Aldehydanteile.

b) IR-Spektren

Die IR-Spektren der verschiedenen Oxazolidine zeigen übereinstimmende Bandenlagen.

Die Aromaten- und Aliphatenschwingungen erscheinen bei den geforderten Frequenzen.

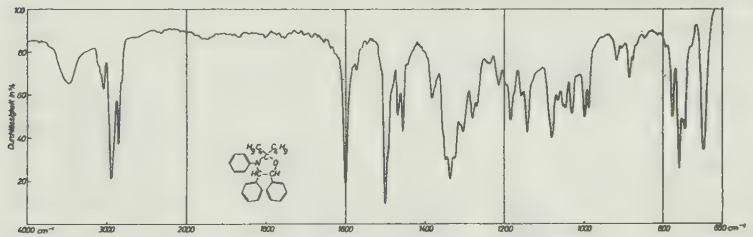


Abb.20: IR-Spektrum der Verbindung XL

Wegen der p-Substitution in den Verbindungen XLI, XLII und XLIII treten zwischen 820 und 830 cm^{-1} starke Banden auf.

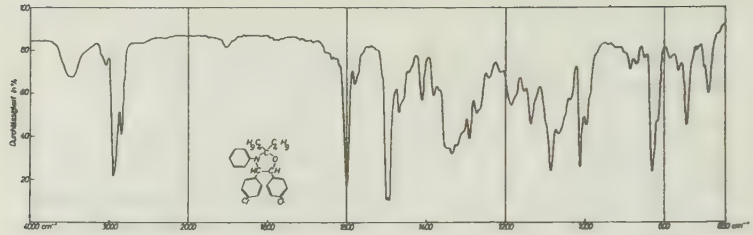


Abb.21: IR-Spektrum der Verbindung XLI

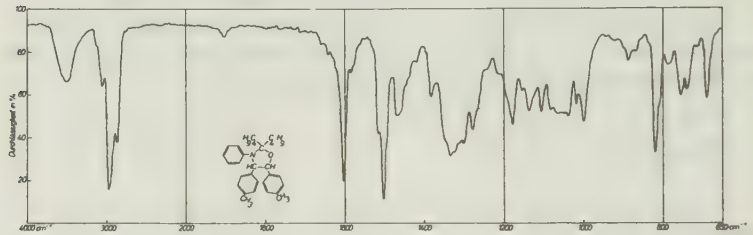


Abb.22: IR-Spektrum der Verbindung XLII

Die Nitrogruppen der Verbindung XLIII geben sich durch zwei sehr intensive ,charakteristische Banden bei 1525 und 1345 cm^{-1} zu erkennen.

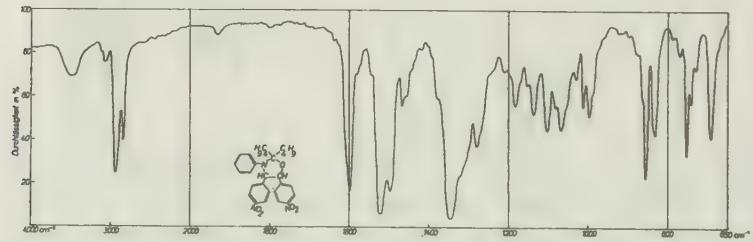


Abb.23: IR-Spektrum der Verbindung XLIII

Das OCN-System im 1,3-Oxazolidinring ist durch ein Triplett von mittelstarken Banden im Bereich von 1080-1200 cm^{-1} charakterisiert[47]. Sie sind auch in den von uns dargestellten Oxa-

zolidinen vorhanden, z.B. in Verbindung XL bei 1080, 1142 und 1184 cm^{-1}.

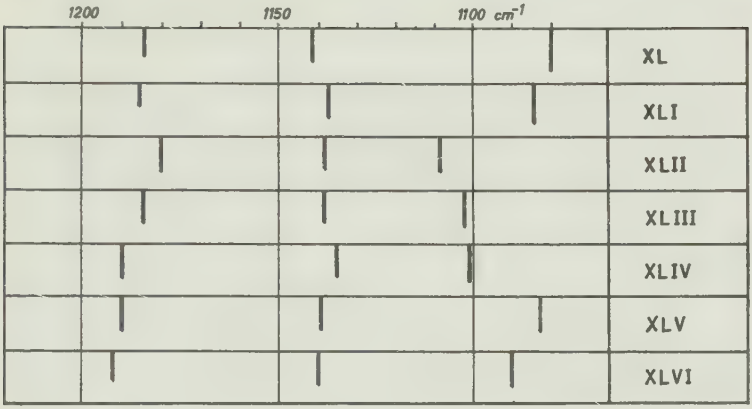
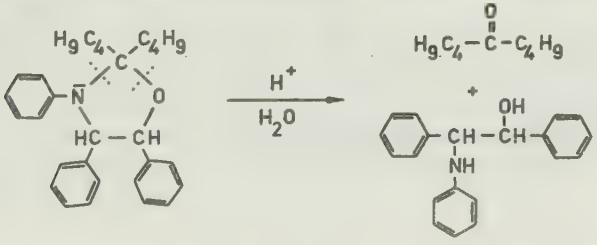


Abb.24: Ausschnitt aus den IR-Spektren der Oxazolidine

c) Chemischer Abbau

Oxazolidine unterliegen leicht der Spaltung durch saure Hydrolyse, wenngleich ihre Beständigkeit gegenüber Säuren mit zunehmender Phenylsubstitution am Ring wächst. Insbesondere scheinen N-Phenyl-substituierte Oxazolidine besonders stabil zu sein, da der Protonenangriff am Stickstoffatom durch die Einbeziehung des freien Elektronenpaars in die Mesomerie des Kerns erschwert wird.

So erfolgte die Ringspaltung erst bei mehrstündiger Einwirkung halbkonzentrierter Salzsäure bei etwa 50-60° in Dioxan als Lösungsvermittler. Als Hydrolyseprodukte wurden Di-n-butylketon und 1,2-Diphenyl-2-N-phenylamino-äthanol gefunden.



Die Identifizierung des Ketons gelang über das 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmelzpunkt 39°. Ein dünnschicht- und gaschromatographischer Vergleich mit authentischen Präparaten erbrachte den endgültigen Beweis. Die Ausbeute an Dibutylketon betrug 58%.

Das beim Abbau von XL isolierte Hydrochlorid des 1,2-Diphenyl-2-N-phenylamino-äthanols ,Schmelzpunkt 157°, wurde in einer Ausbeute von 82,5% erhalten. Elementaranalyse und Molekulargewicht der freien Base erbrachten die geforderten Werte. Der Schmelzpunkt von 112° zeigte, daß sie mit einem von Stühmer und Mitarbeiter beschriebenen Aminoalkohol identisch sein mußte[48].

Unsere Vergleichssubstanz wurde über eine stereoselektive Synthese aus cis-Stilbenoxyd und Anilin dargestellt[49]. Der Aminoalkohol stimmte im Schmelzpunkt und im IR-Spektrum mit dem von uns beim Abbau von XL und XLV erhaltenen überein.

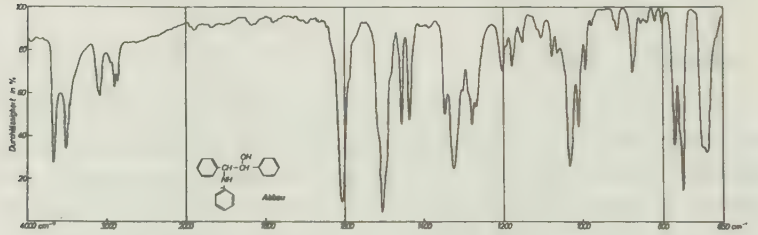


Abb.25: IR-Spektrum des Aminoalkohols aus dem Abbau von XL

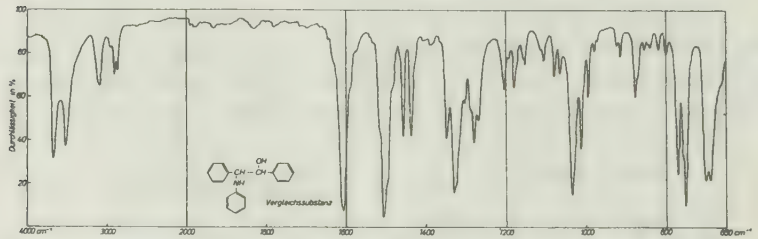


Abb.26: IR-Spektrum der Vergleichssubstanz

Die IR-Spektren lassen deutlich bei 3650 cm^{-1} eine scharfe OH-Bande und bei 3520 cm^{-1} eine scharfe NH-Schwingung erkennen.

Die beiden asymmetrischen C-Atome im Molekül des 1,2-Diphenyl-2-N-phenylamino-äthanols ermöglichen Diastereomere, also optische Isomere mit verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Nach der sterischen Zuordnung von R.E. Lutz und C.L.Browne gehört der Aminoalkohol, der beim Abbau gewonnen wurde (Smp. 112°), dem 'threo'-Typ an, während der aus trans-Stilbenoxyd mit Anilin erhaltene (Smp. 123°) vom 'erythro'-Typ ist[49,50].

Im IR-Spektrum des reinen 'threo'-Aminoalkohols erscheinen NH- und OH-Banden streng getrennt, die 'erythro'-Form zeigt jedoch für beide Gruppen eine gemeinsame Absorption.
Daraus kann geschlossen werden, daß nur in der 'erythro'-Form die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amino- und Hydroxylgruppe möglich ist.

Überraschenderweise erscheinen im IR-Spektrum des Dichloraminoalkohols aus dem Abbau von Verbindung XLI NH- und OH-Banden nicht getrennt.

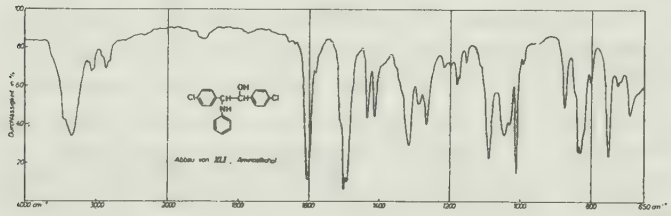


Abb.27: IR-Spektrum des Dichloraminoalkohols

Ob hier die 'erythro'-Form oder das Diastereomerengemisch vorliegt, konnte nicht geklärt werden.

Die Auswertung dieser Ergebnisse zeigt, daß die Oxazolidinsynthese mit Benzaldehyd wahrscheinlich stereospezifisch verläuft. Diese Erkenntnis wurde erst über den chemischen Abbau gewonnen, da das H-KMR-Spektrum kaum eine Aussage über die sterische Anordnung der Protonen am Fünfring erlaubt.

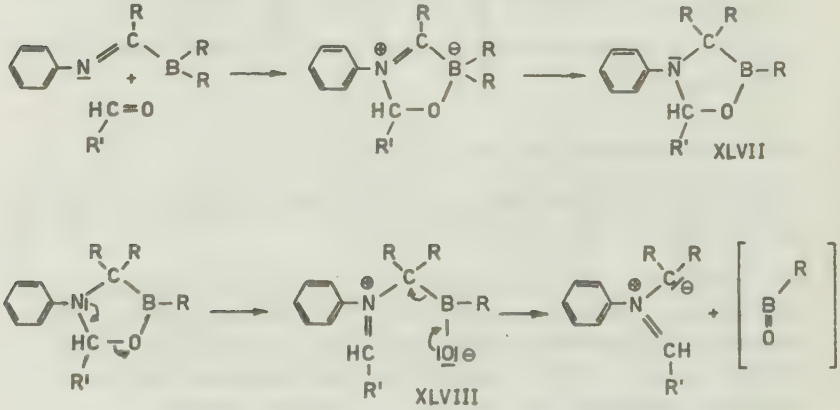
3. Über den wahrscheinlichen Reaktionsverlauf der Oxazolidinbildung

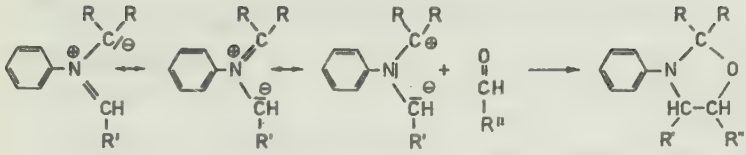
Die Bildung von 1,3-Oxazolidinen aus den eingesetzten Reaktionspartnern kam sehr überraschend. Es schien zunächst schwierig einen plausiblen Mechanismus dafür zu finden.

Wir können annehmen, daß der erste Schritt - wie auch in den oben beschriebenen Reaktionen mit anderen Mehrfachbindungen - eine Adduktbildung von Isonitril und Alkylboran ist. Das nach der Umlagerung gebildete α-N-Phenylimino-Alkylboran addiert ein Molekül Aldehyd und ergibt nach einer weiteren anionotropen Umlagerung das erwartete Derivat des Bora-Oxazolidins XLVII.

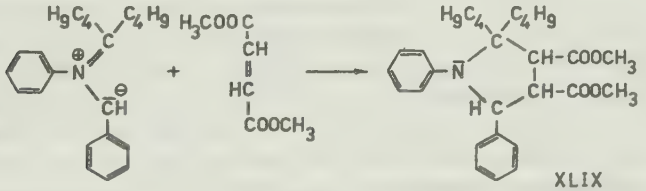
Dieser Heterocyclus ist offenbar instabil und vermag in ein offenkettiges, isomeres Betain XLVIII überzugehen, wobei der Stickstoff die positive, der Sauerstoff die negative Ladung übernimmt. Durch Annäherung eines zweiten Moleküls Betain kommt es zur Ablösung eines [R-B=O] -Fragments, das sich mit zwei weiteren Alkylboroxyden zum Alkylboroxol trimerisiert - ein Vorgang der energetisch offensichtlich sehr begünstigt ist.

Zurück bleibt ein echtes 1,3-dipolares System, ein Azomethinylid, das nun in der Lage ist, mit einem weiteren Molekül Aldehyd zu dem dann isolierten 1,3-Oxazolidin zu reagieren.





Die gerade in letzter Zeit intensiv untersuchten Azomethinylide reagieren besonders glatt mit Fumarsäuredimethylester zu Pyrrolidin-Derivaten[51,52]. Beim Zusatz eines Mols Fumarester an Stelle des zweiten Mols Aldehyd sollte es möglich sein, den in situ entstehenden 1,3-Dipol abzufangen. Der ungesättigte Ester schien auch in weiterer Hinsicht besonders geeignet, da nach unseren Untersuchungen CC-Doppelbindungen mit dem primär entstehenden α-N-Phenylimino-alkylboran nicht reagieren (Seite 53), und somit keine Nebenreaktionen zu erwarten waren.



XLIX

Beim Aufarbeiten des Ansatzes wurde kein Oxazolidin gefunden. Es hinterblieb ein orangefarbenes, steifes Öl, das nicht kristallisierte. Nach mehrmaliger Reinigung über eine Al_2O_3-Säule (basisch, Akt.I) wurde das Öl farblos erhalten. Die Verbindung enthielt Stickstoff, jedoch kein Bor.

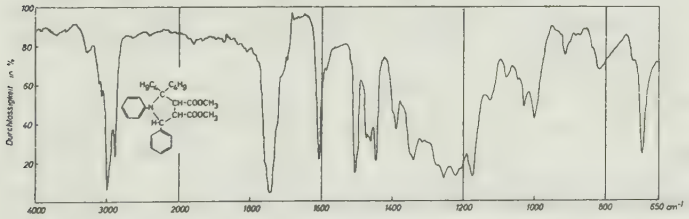
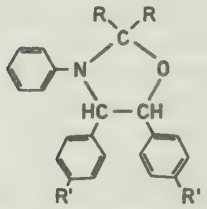


Abb.28: IR-Spektrum des Pyrrolidin-Derivates

Im IR-Spektrum sind alle geforderten Absorptionen des postulierten Heterocyclus zu erkennen. Charakteristisch ist die starke Ester-Carbonyl-Bande bei 1740 cm^{-1}. Die Molekulargewichtsbestimmung und die Analyse lieferten befriedigende Ergebnisse.

Dieser erste Versuch kann als Hinweis dafür gewertet werden, daß der Mechanismus der Oxazolidinbildung der oben geschilderten Formulierung entspricht.

4. Beschreibung der Oxazolidine



R = C_2H_5, C_4H_9

R' = H, Cl, NO_2, CH_3

Die Verbindungen sind als 2,2-Dialkyl-3-phenyl-4,5-diaryl-1,3-oxazolidine zu bezeichnen. Mit Ausnahme der goldgelben, zwei Nitrogruppen enthaltenden Substanzen XLIII und XLIV, sind die neu dargestellten Oxazolidine farblos. Sie sind an der Luft vollkommen stabil und zeichnen sich bis auf Verbindung XLV durch beachtliche Kristallisationsneigung aus. Sie lösen sich leicht in Aceton, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Äthanol und Methanol.

Der Entdecker des Oxazolidin-Ringsystems war L.Knorr, der einige Jahre zusammen mit E.Fischer auch in unserem Erlanger Institut tätig war. Er und seine Mitarbeiter beschrieben im Jahre 1901 die cyclische Struktur der Produkte, die sie aus Äthanolamin und Aldehyden oder Ketonen unter Austritt eines Moleküls Wasser erhielten[53,54].

Diese Oxazolidinsynthese ist auch heute noch die bequemste und die mit der größten Variationsbreite[55]. N-Phenyl-substituierte Derivate, wie sie bei unserem Verfahren entstehen, sind damit jedoch nur schwer zugänglich.

IV) Addition von CS-Doppelbindungen an α-N-Phenylimino-alkylborane

A. Addition von Schwefelkohlenstoff

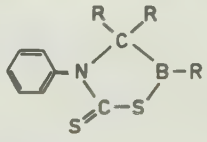
Obwohl der CS-Doppelbindung nur wenig dienophiler Charakter zukommt, entfaltet sie als Dipolarophil eine starke Aktivität[17]. Wir untersuchten die Cycloaddition an Schwefelkohlenstoff, indem wir diese niedrigsiedende Substanz gleichzeitig als Lösungsmittel benutzten. Auch hier, wie schon bei den Carbodiimiden, bestand die Chance einer zweifachen Addition zu spirocyclischen Produkten.

Das Trialkylboran wurde in Schwefelkohlenstoff vorgelegt und Phenylisonitril zugetropft. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnte das Reaktionsprodukt mit Methanol oder Petroläther kristallisiert werden. Analyse und Molekulargewicht zeigten, daß die Partner im Verhältnis 1:1:1 zusammengetreten waren.

Isonitril	Alkylboran	Addukte Ausbeute %	Smp.	Formel Nr.
Phenylisonitril	$B(C_4H_9)_3$	55,4	92-93°	L
Phenylisonitril	$B(C_3H_7)_3$	50,2	85-87°	LI

Eine Betrachtung über den Gewinn an maximaler σ-Bindungsenergie lehrt, daß bei der Orientierung der Addition die energetisch günstige Schließung einer BS- und CN-Bindung erfolgt sein mußte.

Die Schwefelkohlenstoff-Addukte haben sehr wahrscheinlich folgende Struktur:



Sie sind als 2,3,3-Trialkyl-4-phenyl-1,2,4-thiaboraazacyclopentan-5-thione zu bezeichnen.

Die Hydrolyse brachte für die Strukturaufklärung keine verwertbaren Ergebnisse.

Im IR-Spektrum der Verbindung L ist neben den Aromaten- und Aliphatenschwingungen eine starke Bande bei 1425 cm^{-1} besonders auffallend. Sie ist - ähnlich wie bei den Senföl-Addukten - mit einiger Sicherheit der exocyclischen CS-Doppelbindung zuzuordnen.

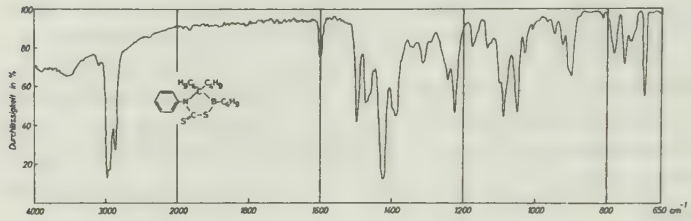
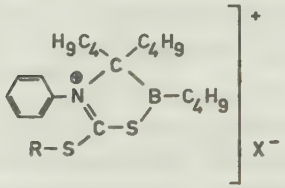


Abb.29: IR-Spektrum der Verbindung L

B. Alkylierungsversuche

Ebenso wie die Senföl-Addukte sollten auch die Schwefelkohlenstoff-Verbindungen an der CS-Doppelbindung alkylierbar sein. Mit Benzylchlorid und Butylbromid entstanden jeweils neue, kristalline Produkte, die Bor, Stickstoff, Schwefel und Halogen enthielten.



LII R=C_6H_5-CH_2, X=Cl
Smp. 95°

LIII R=C_4H_9, X=Br
Smp. 79°

Wie beim Senföl-Alkylierungsprodukt XXXIV wurden bei richtigen Wasserstoff- und Stickstoff-Analysenwerten auch hier die Kohlenstoffwerte um etwa 1-2 % zu niedrig gefunden. Nach P.Arthur und Mitarbeiter tritt diese Erscheinung manchmal bei der Analyse borhaltiger C,H,N-Verbindungen auf und hat seinen Grund in der Bildung von Boroxyd-Kohlenstoff-Einschlüssen[56].

V) Versuche zur Addition von CC- und NN-Mehrfachbindungen an α-N-Phenylimino-alkylborane

Alkene und Alkine sind die bei der normalen 1,3-dipolaren Cycloaddition am häufigsten zur Anwendung kommenden Dipolarophile. Wir versuchten Additionen an unser 1,3-dipolaroides System mit Norbornen, Dicyclopentadien, Fumarsäuredimethylester und Acetylendicarbonsäureäthylester. In keinem Fall wurde ein definiertes Reaktionsprodukt erhalten.

Ebenso blieb der Versuch, Azodicarbonsäureäthylester zu addieren, erfolglos. Dieser reagiert bereits mit dem Trialkylboran alleine unter Entfärbung.

Experimenteller Teil

I) 1,3-dipolaroide Cycloadditionen von CN-Mehrfachbindungen an α-N-Phenylimino-alkylborane

A. Addition von Azomethinen

1. 1,4,5-Triphenyl-2,3,3-tri-n-butyl-1,4-diaza-2-boracyclopentan (XIX)

Apparatur: 3-Halskolben (250 ml), Tropftrichter mit Druckausgleich, KPG-Rührer und Rückflußkühler. Als Schutzgas strömender, nachgereinigter Stickstoff. Das Alkylboran wurde jeweils unter Stickstoff mit Hilfe eines Peleus-Balles aus dem Vorratsgefäß in den Reaktionskolben pipettiert. Diese Apparatur bewährte sich bei allen Umsetzungen mit Alkylboranen.

7,9 g = 10 ml (43,4 mMol) Tri-n-butylboran[57,58] werden in 25 ml absolutem Äther vorgegeben. Hinzu kommen 7,85 g (43,4 mMol) Benzalanilin, in 30 ml absolutem Äther gelöst. Dabei zeigt sich keine Wärmetönung. Im Laufe von 20 min. werden unter Rühren 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril[59] in 10 ml Äther dazugetropft. Die zuerst grüne Farbe des Isonitrils schlägt in der Reaktionslösung sofort nach orange um. Außerdem tritt eine leichte Wärmeentwicklung auf. Anschließend wird etwa drei Stunden am Rückfluß gekocht. Beim Abziehen des Äthers im Wasserstrahlvakuum fällt das Reaktionsprodukt bereits aus. Mit kaltem Methanol wird die Fällung vervollständigt. Die farblose Substanz wird aus Methanol/Äthanol (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 14,6 g = 72,8 % Schmelzpunkt: 102-103°C

Die Ausbeuten aller Umsetzungen mit Phenylisonitril als Reaktionspartner können etwa 10-15 % höher angenommen werden, da das Isonitril stets mit Anilin verunreinigt ist. Wegen der geringen Siedepunktsdifferenz läßt sich dieses auch durch Destillation über eine Spiegelkolonne nur unter großen Verlusten entfernen.

Analyse $C_{32}H_{43}BN_2$ (465,8)

Einwaage 4,311 mg, 3,567 mg H_2O, 13,002 mg CO_2

Einwaage 4,720 mg, 0,250 ccm N_2 (27°/731 Torr)

Ber. C 82,40 % H 9,24 % N 6,02 %
Gef. C 82,31 % H 9,26 % N 5,79 %

Molekulargewicht: Ber. 465,8
Gef. 465,0 (thermoelektrisch)

Wird Tri-n-butylboran vorgegeben und das Gemisch aus Phenylisonitril und Benzalanilin in Äther zugetropft, so erniedrigt sich die Ausbeute um etwa 10 %.

Beim Versuch, Verbindung (XIX) thermisch umzulagern, wurden 2 g in einem verschlossenen Kölbchen eine Stunde unter Stickstoff auf 240° gehalten. Die Substanz wurde unverändert zurückgewonnen. Sie zerfließt jedoch nach mehrmonatigem Stehen an der Luft zu einem braunen Öl.

2. 1,5-Di-p-chlorphenyl-4-phenyl-2,3,3-tri-n-butyl-1,4-diaza-2-boracyclopentan (XX)

10,9 g (43,4 mMol) p,p'-Dichlorbenzalanilin werden in 50 ml abs. Äther suspendiert und zusammen mit 7,9 g = 10 ml (43,4 mMol) Tri-n-butylboran vorgelegt. 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril in 10 ml abs. Äther werden im Verlaufe von 25 Minuten zugetropft. Die Schiff'sche Base löst sich in dem Maße nach, wie sie verbraucht wird. Die tieforangefarbene Lösung wird bei Raumtemperatur noch 3 Stunden gerührt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abziehen des Äthers können durch Anreiben mit Methanol unter Kühlung fast farblose Kristalle gewonnen werden. Sie sind aus Isopropanol umkristallisierbar.

Ausbeute: 15,5 g = 65,3 % Schmelzpunkt: 89°

Diese Verbindung ist als einzige der Azomethin-Addukte an der Luft völlig stabil.

Analyse $C_{32}H_{41}BCl_2N_2$ (534,7)

Einwaage 4,373 mg, 3,106 mg H_2O, 11,521 mg CO_2

Einwaage 4,193 mg, 0,196 ccm N_2, (24°/748 Torr)

Ber. C 71,77 % H 7,66 % N 5,24 %
Gef. C 71,90 % H 7,94 % N 5,28 %

3. 1,4,5-Triphenyl-2,3,3-tri-n-propyl- 1,4-diaza-2-boracyclopentan (XXI)

5 ml = 3,59 g (25,6 mMol) Tri-n-propylboran[60] werden mit 4,64 g (25,6 mMol) Benzalanilin in 35 ml abs. Äther vorgegeben und innerhalb von 20 Minuten mit 2,64 g (25,6 mMol) Phenylisonitril in 10 ml abs. Äther versetzt. Die Reaktionstemperatur bleibt zwischen 25 und 30° konstant. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei den vorherigen Versuchen.Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Isopropanol ist die Substanz analysenrein.

Ausbeute: 4,5 g = 41,2 % Schmelzpunkt: 85-86°

Analyse $C_{29}H_{37}BN_2$ (423,8)

Einwaage 4,370 mg, 3,440 mg H_2O, 13,175 mg CO_2

Einwaage 4,741 mg, 0,271 ccm N_2 (24°/734 Torr)

Ber. C 82,07 % H 8,72 % N 6,60 %
Gef. C 82,28 % H 8,80 % N 6,34 %

4. 1,4,5-Triphenyl-2,3,3-triäthyl-1,4-diaza-2-boracyclopentan (XXII)

Umsetzungen von Triäthylboran mit Phenylisonitril und Benzalanilin bzw. p,p'-Dichlorbenzalanilin führten nach der oben beschriebenen Methode nicht zu den erhofften Reaktionsprodukten. Eine Abwandlung der Synthese brachte Erfolg.

5 ml = 3,48 g (35,5 mMol) Triäthylboran[61] werden in 20 ml abs. Äther vorgelegt und auf -78° gekühlt. Dazu wird ein Gemisch von 3,66 g (35,5 mMol) Phenylisonitril in 5 ml abs. Äther

unter Rühren getropft. Eine Lösung von 6,42 g (35,5 mMol) Benzalanilin in 30 ml abs. Äther wird anschließend dazugegeben, das Benzalanilin fällt jedoch bei der tiefen Temperatur wieder aus. Rührt man die heterogene, hellgrüne Reaktionsmischung ohne Kühlung, so tritt nach etwa 15 Minuten ein Farbumschlag nach orange und heftiges Aufsieden ein. Nach dem Abziehen des Äthers verbleiben mit Methanol farblose Kristalle, die aus wenig Äthanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 7,9 g = 58,5 % Schmelzpunkt: 85-87°

Analyse $C_{26}H_{31}BN_2$ (381,8)

Einwaage 4,828 mg, 3,601 mg H_2O, 14,477 mg CO_2

Einwaage 5,441 mg, 0,354 ccm N_2 (24°/740 Torr)

Ber.	C	81,67 %	H	8,12 %	N	7,34 %
Gef.	C	81,83 %	H	8,34 %	N	7,28 %

Molekulargewicht: Ber. 381,8
Gef. 389,7 (thermoelektrisch)

Verbindung (XXII) wird durch 30-minütiges Erhitzen auf 160-180° nicht verändert, an der Luft tritt jedoch bei Raumtemperatur nach einigen Wochen Zersetzung ein. An einer Al_2O_3 - Säule (basisch, Akt. I) erleidet die Substanz ebenfalls Zersetzung unter Rotfärbung.

5. Chemischer Abbau von Verbindung (XIX) durch saure Hydrolyse

4 g (8,54 mMol) der Verbindung (XIX) werden in 20 ml Dioxan gelöst und mit 40 ml Salzsäure (1:1) versetzt. Das Gemisch wird 2,5 Stunden bei etwa 85° gerührt. Nach dem Erkalten wird zweimal ausgeäthert und die salzsaure Phase bis zur Trockne eingeengt. Es verbleiben 2,8 g Anilinhydrochlorid (91 %), das IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Aus der freigemachten Base wird das Benzoesäureanilid bereitet.und durch IR-Vergleich und Mischschmelzpunkt (164°) charakterisiert.

Die Ätherphase wird mit Natriumbicarbonat neutralisiert, über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. 0,9 g Di-n-butylketon werden bei 68-69°/12 mm Hg aufgefangen, das sind 79 % d.Th.

Der dünnschichtchromatographische Vergleich (Kieselgel Merck, Benzol-Cyclohexan 1:1) des 2,4-Dinitrophenylhydrazons (Smp. 39°) mit einem authentischen Präparat ergab gleiche R_f-Werte.

Bei 80-82°/12 mm Hg werden als zweite Fraktion 0,21 g Benzaldehyd herausdestilliert (23 % d. Th.). Die Identifizierung erfolgte wieder über das DNP mit einer Vergleichssubstanz dünnschichtchromatographisch.

Aus dem Destillationsrückstand können im Wasserstrahlvakuum geringe Mengen n-Butylboronsäure heraussublimiert werden. Die Reinigung scheitert an Substanzmangel, ihr Vorliegen erscheint durch das IR-Spektrum jedoch gesichert.

B. Addition von Nitrilen

1. 1,1,5,5,6,8-Hexa-n-butyl-3,4,7-triphenyl-1,6-dibora-2,4,7-triazabicyclo-[3,3,0] -octan (XXIII)

Zu 10 ml = 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran in 20 ml abs. Äther wird das Gemisch aus 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril und 4,5 g (43,4 mMol) (doppelte Menge!) Benzonitril in 25 ml abs. Äther innerhalb von 20 Minuten zugetropft. Die Temperatur bleibt bei etwa 30° konstant. Nach drei-stündigem Kochen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das Reaktionsprodukt fällt bereits aus. Es kann mit Methanol vollständig zur Kristallisation gebracht werden. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Methanol/Aceton 1:1.

Ausbeute: 11g = 75,2 % Schmelzpunkt: 98-99°

Analyse $C_{45}H_{69}B_2N_3$ (672,6)

Einwaage 4,741 mg, 4,287 mg H_2O, 13,959 mg CO_2

Einwaage 4,518 mg, 0,241 ccm N_2 (27°/734 Torr)

Ber.	C	80,24 %	H	10,25 %	N	6,24 %
Gef.	C	80,35 %	H	10,12 %	N	5,92 %

Molekulargewicht: Ber. 672,6
Gef. 674,0 (thermoelektrisch)

Die schwach grün gefärbten Kristalle sind an der Luft vollkommen stabil. Bei der Chromatographie an Al_2O_3 (basisch, Akt.I) mit Benzol tritt keine Veränderung ein. Kurzes Erhitzen auf 150-160° bewirkt bereits Zersetzung - die gelbgrüne Schmelze kann nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden. Eine thermische Umlagerung ist offensichtlich nicht durchführbar.

2. 1,1,5,5,6,8-Hexa-n-butyl-3-p-chlorphenyl-4,7-diphenyl-1,6-dibora-2,4,7-triazabicyclo-[3,3,0]-octan (XXIV)

Unter Rühren werden in das Gemisch aus 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril und 6 g (43,4 mMol) (doppelte Menge) p-Chlorbenzonitril in 50 ml abs. Äther 10 ml = 7,9 (43,4 mMol) g Tri-n-butylboran in 25 ml abs. Äther eingetragen. Eintropfdauer: 25 Minuten, Reaktionstemperatur: 25-30°. Der Ansatz bleibt über Nacht stehen. Der Äther wird abgezogen. Das verbleibende steife Öl kristallisiert nach dem Auskochen mit Methanol durch. Die Verbindung ist aus Äthanol umkristallisierbar und zeigt eine schwach grüne Färbung.

Ausbeute: 11,5 g = 74,5 % Schmelzpunkt: 108-110°

Analyse $C_{45}H_{68}B_2ClN_3$ (706,6)

Einwaage 4,561 mg, 3,924 mg H_2O, 12,780 mg CO_2

Einwaage 4,703 mg, 0,?55 ccm N_2 (27°/731 Torr)

Ber.	C	76,38 %	H	9,62 %	N	5,95 %
Gef.	C	76,47 %	H	9,62 %	N	5,93 %

Molekulargewicht: Ber. 706,6
Gef. 704,0 (thermoelektrisch)

3. 1,1,5,5,6,8-Hexa-n-butyl-3-chlormethyl-4,7-diphenyl-1,6-dibora-2,4,7-triazabicyclo-[3,3,0]-octan (XXV)

Versuchsführung wie bei B.1. und B.2. Angewandte Mengen: 10 ml = 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran, 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril, 3,3 g (43,4 mMol) Chloracetonitril und als Lösungsmittel 50 ml abs. Äther. Als Reaktionsprodukt erhält man ein

dunkelgrünes Öl. Eine Probe wird in Benzol aufgenommen und an einer Al_2O_3-Säule (basisch, Akt. II) chromatographiert. Es läßt sich eine schwach grüne Zone als Vorlauf abtrennen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert das grüne Öl mit etwas Äthanol langsam durch. Diese Kristalle werden zum Animpfen des Reaktionsrückstandes benutzt. Die Verbindung (XXV) ist umkristallisierbar aus einem Äthanol/Aceton/Essigester Gemisch (2:2:1).

Ausbeute: 8,5 g = 60,5 % Schmelzpunkt: 75-76°

Analyse $C_{40}H_{66}B_2ClN_3$ (645,1)

Einwaage 4,239 mg, 3,881 mg H_2O, 11,569 mg CO_2

Einwaage 5,253 mg, 0,333 ccm N_2, (26°/732 Torr)

Ber. C 74,42 % H 10,23 % N 6,51 %
Gef. C 74,48 % H 10,25 % N 6,81 %

4. 1,1,5,5,6,8-Hexaäthyl-3,4,7-triphenyl-1,6-dibora-2,4,7-triazabicyclo-[3,3,0]-octan (XXVI)

10 ml = 6,96 g (71 mMol) Triäthylboran werden in 20 ml abs. Äther vorgegeben und im Aceton-Trockeneis-Bad auf -78° gekühlt. Zur Monoaddukt-Bildung wird die Lösung mit 7,32 g (71 mMol) Phenylisonitril in 10 ml abs. Äther versetzt. Nach einer Stunde werden 5 g (48,5 mMol) Benzonitril in 20 ml abs. Äther allmählich eingetropft und die Kühlung entfernt. Nach 30 Minuten Rühren tritt eine heftige Reaktion ein: unter Aufsieden des Äthers werden die Stopfen herausgeschleudert und das Stickstoff-Blubberventil hochgehoben. Der Äther wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der steife Rückstand mit Methanol angerieben. Auffallend ist eine beträchtliche Wärmetönung beim Durchkristallisieren. Die Substanz wird aus Äthanol/Aceton (1:1) völlig farblos erhalten.

Ausbeute: 11g = 61,5 % Schmelzpunkt: 127°

Analyse $C_{33}H_{45}B_2N_3$ (504,6)

Einwaage 4,874 mg, 3,983 mg H_2O, 14,002 mg CO_2

Einwaage 3,763 mg, 0,289 ccm N_2 (25°/739 Torr)

Ber.	C	78,40 %	H	8,91 %	N	8,32 %
Gef.	C	78,40 %	H	9,14 %	N	8,55 %

Molekulargewicht: Ber. 504,6
Gef. 506,3 (thermoelektrisch)

5. 2,3,3-Triäthyl-2-methoxy-4,5-diphenyl-1,4-diaza-2-bora-cyclopentan (XXXI)

Nach der Isolierung von (XXVI) wird das methanolische Filtrat eingeengt und der Rückstand mit Cyclohexan versetzt. Nach einigen Tagen scheiden sich im Kühlschrank farblose Kristalle ab. Sie können aus Cyclohexan im Schlenkrohr unter Stickstoff umkristallisiert werden, beim Umkristallisieren an der Luft erleiden sie Zersetzung.

Ausbeute: 3,8 g = 18,8 % Schmelzpunkt: 118-120°

Analyse $C_{21}H_{29}BN_2O$ (335,8)

Einwaage 4,175 mg, 3,268 mg H_2O, 11,470 mg CO_2

Einwaage 4,344 mg, 0,323 ccm N_2 (24°/740 Torr)

Ber.	C	75,01 %	H	8,63 %	N	8,33 %
Gef.	C	74,97 %	H	8,75 %	N	8,32 %

Molekulargewicht: Ber. 335,8
Gef. 336 (massenspektrometrisch)

6. 1,1,5,5,6,8-Hexamethyl-3,4,7-triphenyl-1,6-dibora-2,4,7-triazabicyclo-[3,3,0]-octan (XXVII)

Man kondensiert 10 ml = 6,25 g (111,6 mMol) Trimethylboran[62] in das auf -78° vorgekühlte Reaktionsgefäß ein und läßt 15 ml abs. Äther langsam dazufließen. Im Verlauf einer Stunde wird durch Zugabe von 11,5 g (111,6 mMol) Phenylisonitril in 20 ml abs. Äther das Monoaddukt bereitet, das sofort ausfällt. Nach 30 Minuten tropft man 7,5 g (72,8 mMol) Benzonitril mit 10 ml abs. Äther dazu. Die Kühlung wird nach einer Stunde Rühren

entfernt, wobei sich bald das Monoaddukt unter Gelbfärbung löst. Bei etwa -5° tritt plötzliche Farbvertiefung und eine sehr heftige Reaktion ein. Der Äther wird abdestilliert und die Verbindung mit Methanol zur Kristallisation gebracht. Äthanol eignet sich gut zum Umkristallisieren.
Läßt man das Reaktionsgemisch in Eis-Kochsalz-Mischung langsam auftauen, so kann man die Reaktion kontrollieren, die Ausbeute sinkt aber um 50 %.

Ausbeute: 3,1 g = 12,8 % Schmelzpunkt: 122-123°

Analyse $C_{27}H_{33}B_2N_3$ (420,6)

Einwaage 4,379 mg, 3,101 mg H_2O, 12,402 mg CO_2

Einwaage 4,579 mg, 0,412 ccm N_2 (25°/740 Torr)

Ber. 76,96 % H 7,84 % N 9,98 %
Gef. 77,29 % H 7,92 % N 9,82 %

7. 2,2,3-Trimethyl-2-methoxy-4,5-diphenyl-1,4-diaza-2-boracyclopentan (XXXII)

Ebenso wie bei B.5. beschrieben, läßt sich auch aus dem methanolischen Filtrat von B.6. mit Cyclohexan der Rückstand zur Kristallisation bringen. Um Zersetzung zu vermeiden, wird wiederum im Schlenkrohr unter Stickstoff mit Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 7,25 g = 24,7 % Schmelzpunkt: 114-116°

Analyse $C_{18}H_{23}BN_2O$ (293,8)

Einwaage 4,228 mg, 2,953 mg H_2O, 11,412 mg CO_2

Einwaage 3,437 mg, 0,290 ccm N_2 (26°/737 Torr)

Ber. C 73,47 % H 7,83 % N 9,53 % B 3,75 %
Gef. C 73,66 % H 7,81 % N 9,34 % B 3,47 %

Molekulargewicht: Ber. 293,8
Gef. 294 (massenspektrometrisch)

8. Versuch zur Oxydation von (XXVI) mit alkalischem Perhydrol

5 g (9,90 mMol) (XXVI) werden in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 6 g Natriumhydroxid in 15 ml Wasser versetzt. Unter Rühren läßt man 30 ml Perhydrol einfließen, anschließend wird 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Substanz blieb dabei unverändert und ließ sich durch Extrahieren mit Äther quantitativ zurückgewinnen.

9. Oxydation von (XXVI) im sauren Milieu mit Perhydrol

4,6 g (9,12 mMol) (XXVI) werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt. Dann läßt man unter Rühren 20 ml Perhydrol zufließen. Bereits bei den ersten Tropfen tritt eine sehr starke Wärmetönung auf. Die zunächst farblose Lösung ist nach 30 Minuten tiefrot. Ohne weitere Erwärmung werden nach Zugabe von Wasser und Äther die Phasen getrennt. Die salzsaure, wässrige Phase wird bis zur Trockne eingeengt und mit Natronlauge versetzt. Mit Äther lassen sich aus der alkalischen Lösung 1,5 g N-Phenylbenzamidin extrahieren, das sind 91 % d.Th. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol wird die Identität mit Hilfe einer Vergleichssubstanz[24] IR-spektroskopisch und durch Mischchmelzpunkt (112°) sichergestellt.

In der neutralisierten und getrockneten Ätherphase werden keine weiteren Bruchstücke gefunden.

10. Abbau von (XXXII) durch Oxydation im sauren Milieu

250 mg (0,85 mMol) von Verbindung (XXXII) werden in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 1,5 ml konz. Salzsäure versetzt. Man läßt unter Rühren 2 ml Perhydrol langsam einfließen, was mit einer starken Wärmeentwicklung verbunden ist. Anschließend wird noch 30 Minuten bei 60-70° am Magnetomix gerührt. Nach dem Ausäthern wird die wässrige Phase zur Trockne eingedampft. Mit wässriger Natronlauge scheiden sich daraus 131 mg N-Phenylbenzamidin ab, das sind 74,9 % d.Th. In der ätherischen Phase sind keine charakteristischen Bruchstücke zu finden.

10. Abbau von (XXVI) mit halbkonzentrierter Schwefelsäure

10 g (19,8 mMol) (XXVI) in 25 ml Dioxan werden mit 50 ml Schwefelsäure (1:1) sechs Stunden bei 80-90° am Magnetomix gerührt. Die erkaltete Reaktionslösung wird ausgeäthert und die saure Phase mit der doppelten Menge Wasser versetzt, worauf sich ein dicker Kristallbrei abscheidet. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man 8,5 g "Doppelsalz" (XXX), das sind 93 % d.Th. Die Analyse des Rohproduktes ergibt nur annähernd richtige Werte, eine Reinigung des Salzes war erfolglos.

Das Filtrat des Salzes (XXX) wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Beim Abziehen des Äthers verbleiben als Rückstand 1,6 g = 87,8 % Anilin. Die Ausbeute bezieht sich auf ein Äquivalent N-Phenylimino-äthylboran im Nitril-Bisaddukt (XXVI). Das Anilin wird IR-spektroskopisch identifiziert. Mit Benzoylchlorid in 2-normaler Natronlauge reagiert es zu Benzanilid, das wie bei A.5. charakterisiert wurde.

a. Darstellung der Hydroxyverbindung (XXVIII) aus (XXX)

1 g (1,42 mMol) (XXX) wird in 20 ml Äther suspendiert und unter Rühren solange mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die Ätherschicht wird abgetrennt, neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers verbleibt ein hellbraunes Pulver. Dieses ergibt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther feine Kristallnadeln (XXVIII).

Ausbeute: 0,605 g = 66,5 % Schmelzpunkt: 136-137°

Analyse $C_{20}H_{27}BN_2O$ (321,8)

Ber.	C	74,6 %	H	8,38 %	N	8,69 %	B	3,42 %
Gef.	C	74,44%	H	8,48 %	N	8,84 %	B	3,22 %

Molekulargewicht: Ber. 321,8
Gef. 305,5 (thermoelektrisch)
Gef. 322 (massenspektrometrisch)

b. Bestimmung des Sulfatgehaltes in (XXX)

Die alkalische, wässrige Phase von 10.a. wird angesäuert und

mit einem Überschuß von Bariumchlorid-Lösung versetzt. Man erhält 0,32 g Bariumsulfat, das sind 99 % d.Th. Die quantitative Sulfatbestimmung beweist das Vorliegen eines "Doppelsalzes" (XXX).

c. Darstellung der Methoxyverbindung (XXXI) aus (XXX)

Neben der Darstellung nach B.5. läßt sich Verbindung (XXXI) auch aus dem Salz (XXX) gewinnen.
1 g (1,42 mMol) (XXX) wird in Äther aufgeschlämmt und gut gewaschen. Es verbleiben 0,75 g trockenes, reines Salz. Unter Stickstoff wird es in 15 ml abs. Methanol suspendiert und allmählich mit 3 ml abs. Triäthylamin versetzt. Unter leichter Wärmetönung entsteht sehr schnell eine klare, bräunlich gefärbte Lösung. Nach 30 Minuten Rühren werden überschüssiges Triäthylamin und Methanol unter Stickstoff abgezogen, und der Rückstand in abs. Äther aufgenommen. Das Triäthylammoniumsulfat scheidet sich als Öl an den Kolbenwandungen ab. Die überstehende ätherische Lösung wird abpipettiert, der Äther abgedampft und auf den Rückstand Cyclohexan gegeben. Es kristallisieren 0,55 g Methoxyverbindung (XXXI) aus, das sind 77,2 % d.Th. Die Charakterisierung erfolgte durch IR-Vergleich mit der bei B.5. gewonnenen Verbindung (XXXI).

11. Chemischer Abbau von Verbindung (XXVIII)

a. Oxydation von (XXVIII) im sauren Milieu mit Perhydrol

250 mg (0,777 mMol) (XXVIII) werden in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 1,5 ml konz. Salzsäure versetzt. Beim Zutropfen von 2 ml Perhydrol tritt eine starke Wärmeentwicklung auf. Anschließend wird 30 Minuten unter Rückfluß gekocht und die erkaltete Lösung mit Wasser und Äther aufgenommen. Aus der wässrigen Phase werden beim Neutralisieren 140 mg N-Phenylbenzamidin gewonnen, das sind 91 % d.Th. Die Identifizierung erfolgte wie bei B.9.

b. Reduzierende Spaltung von (XXVIII)

0,5 g (1,55 mMol) (XXVIII) werden in 10 ml abs. Äther gelöst

und allmählich zu einer Suspension von 0,3 g Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml abs. Äther getropft. Neben einer leichten Wärmetönung macht sich eine starke Wasserstoffentwicklung bemerkbar. Anschließend wird zwei Stunden rückfließend gekocht. Mit Wasser wird überschüssiges Lithiumalanat zersetzt, die Ätherphase abgetrennt, neutral gewaschen und getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers verbleibt ein farbloses Öl, das man in 20 ml Tetrahydrofuran aufnimmt und unter Rühren mit 2 ml Perhydrol versetzt. Die Mischung erwärmt sich stark unter Gelbfärbung. Man rührt etwa eine Stunde bei 60° und gibt anschließend 10 ml DNP-Lösung zu. Beim Abziehen des Lösungsmittels kommt es zur Bildung von gelben Kristallen: 170 mg Diäthylketon-DNP (49 %). Schmelzpunkt: 154°.
Durch Dünnschichtvergleich mit einem authentischen Präparat wird die Substanz identifiziert (Kieselgel G Merck, Benzol/Cyclohexan 1:1, und Benzol/Chloroform 1:1 .)

12. Abbau von (XXVII) mit halbkonzentrierter Schwefelsäure

1 g (2,38 mMol) (XXVII) wird wie die homologe Verbindung (XXXI) abgebaut: 10 ml Dioxan, 6 ml Schwefelsäure (1:1), 6 Stunden bei 90-100°. Anders als bei (XXVI) läßt sich aus der Reaktionsmischung durch Verdünnen mit Wasser kein Salz ausfällen. Die Lösung wird deshalb alkalisch gemacht und ausgeäthert. Man erhält aus der ätherischen Lösung 520 mg der Hydroxyverbindung (XXIX), das sind 81,3 % d.Th.
Das braune Pulver ist unter Ölpumpenvakuum bei etwa 130°sublimierbar. Aus Petroläther erhält man feine Nadeln vom Schmelzpunkt 143°.
H-KMR- und IR-Spektren sprachen eindeutig für Verbindung (XXIX), die Analysenwerte lagen jedoch außerhalb der Fehlergrenze. Eine Wiederholung konnte wegen Substanzmangel nicht durchgeführt werden.

13. Abbau von (XXVI) unter Zusatz von DNP

Beim Schwefelsäureabbau von (XXVI) (B.10.) sollte neben dem "Doppelsalz" (XXX) und Anilin noch Diäthylketon entstehen, das unter den Reaktionsbedingungen nicht beständig zu sein scheint. Der Versuch, das Keton während des Abbaus mit DNP als Phenylhydrazon abzufangen, mißlang jedoch.

C. Addition von Phenylisocyanat und Phenylsenföl

1. 1,4-Diphenyl-2,3,3-tri-n-butyl-1,4-diaza-2-boracyclo-pentan-5-on (XXXIII)

Zu 10 ml = 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran in 20 ml abs. Äther tropft man das Gemisch aus 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril und 5,15 g (43,4 mMol) Phenylisocyanat in 40 ml abs. Äther im Verlauf von 30 Minuten. Man erwärmt noch drei Stunden auf 35-40° und destilliert den Äther ab. Der Rückstand zeigt keinerlei Neigung zur Kristallisation. Bei der Destillation mit einer Quecksilber-Diffusions-Pumpe geht die Hauptfraktion bei 190-192°/0,005 mm Hg über. Das schwach gelbe Öl wird zur Analyse zweimal an einer Al_2O_3-Säule (bas. Akt.I) chromatographiert. Das luftempfindliche, farblose Öl kristallisiert dann nach drei Tagen durch.

Ausbeute: 10,7 g = 61,3 % Schmelzpunkt: 54°

Analyse $C_{26}H_{37}BN_2O$ (402,8)

Einwaage 5,209 mg, 4,175 mg H_2O, 14,758 mg CO_2

Einwaage 3,531 mg, 0,221 ccm N_2 (26°/729 Torr)

Ber.	C	77,42 %	H	9,18 %	N	6,95 %
Gef.	C	77,32 %	H	8,97 %	N	6,85 %

Molekulargewicht: Ber. 402,8
Gef. 416 (thermoelektrisch)

2. Abbau von (XXXIII) durch saure Hydrolyse

500 mg (1,24 mMol) (XXXIII) in 5 ml Dioxan werden mit 5 ml konz. Salzsäure bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, dann noch eine Stunde bei 40°. Nach dem Einengen wird ausgeäthert und die salzsaure Phase mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die sich abscheidende braune Schmiere wird mit Äthanol digeriert und zur Kristallisation gebracht: 160 mg = 61 % N,N'-Diphenylharnstoff, Smp. 235°. Der Mischchmelzpunkt mit einem authentischen Präparat zeigte keine Depression, ebenso waren die IR-Spektren identisch. Aus der ätherischen Phase lassen sich mit einer DNP-Lösung 88,5 g Di-n-butylketon-DNP gewinnen, das sind 22 % d.Th. Die Identifizierung erfolgte wie bei A.5.

3. 1,4-Diphenyl-2,3,3-tri-n-butyl-1,4-diaza-2-boracyclopentan-5-thion (XXXIV)

Versuchsführung wie bei C.1.: 10 ml = 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran in 20 ml abs. Äther, 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril und 5,9 g (43,7 mMol) Phenylsenföl in 25 ml Äther. Die Reaktion ist nach 30 Minuten beendet. Beim Stehen über Nacht scheiden sich aus der Reaktionslösung bereits farblose Kristalle ab. Nach dem Abziehen des Äthers kristallisiert der Rückstand im Kühlschrank vollends durch. Verbindung (XXXIV) kristallisiert aus wenig Methanol in sargdeckelartigen, langen Kristallen und ist an der Luft vollkommen stabil.

Ausbeute: 11,5 g = 62,5 % Schmelzpunkt: 101°

Analyse $C_{26}H_{37}BN_2S$ (419,8)

Einwaage 4,918 mg, 3,835 mg H_2O, 13,433 mg CO_2

Einwaage 5,340 mg, 0,392 ccm N_2 (25°/737 Torr)

Ber.	C	74,29 %	H	8,81 %	N	6,67 %
Gef.	C	74,54 %	H	8,72 %	N	6,86 %

Molekulargewicht: 419,8 Ber.
411,2 Gef. (thermoelektrisch)

4. Alkylierung von (XXXIV) mit Benzylchlorid

5 g (11,9 mMol) (XXXIV) werden in 20 ml Äthanol mit 1,5 g (12,6 mMol) Benzylchlorid 6 Stunden am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen wird 1 g der Ausgangsverbindung zurückgewonnen. Aus dem Filtrat werden nach dem Abziehen des Äthanols durch Anreiben mit Aceton farblose Kristalle erhalten, die aus Aceton umkristallisiert werden können.

Ausbeute: 5,1 g = 96,3 % Schmelzpunkt: 102-104°

Analyse $C_{33}H_{44}BClN_2S$ (546,3)

Einwaage 4,883 mg, 3,407 mg H_2O, 12,540 mg CO_2
Einwaage 6,314 mg, 0,284 ccm N_2 (25°/735 Torr)

Einwaage 4,316 mg, 3,281 mg H_2O, 11,165 mg CO_2
Einwaage 7,223 mg, 0,326 ccm N_2 (27°/735 Torr)

Ber.	C	72,53 %	H	8,06 %	N	5,13 %
Gef.	C	70,09 %	H	7,80 %	N	4,98 %
Gef.	C	70,60 %	H	8,31 %	N	4,96 %

Zwei weitere Analysen ergaben das gleiche Bild: H-und N-Analysenwerte entsprachen den Erwartungen, die C-Werte lagen durchwegs zu tief. Möglicherweise ist die übliche Verbrennungstemperatur bei der Analytik borhaltiger Salze nicht hoch genug.[56)]

5. Versuch zur Umwandlung von (XXXIV) in (XXXIII) mit HgO

1 g (2,38 mMol) (XXXIV) werden in 25 ml Benzol mit 4 g (18,4 mMol) gelbem Quecksilberoxyd 3,5 Stunden bei 80-90° gerührt. Das Quecksilberoxyd färbt sich etwas dunkler, doch werden nach dem Abfiltrieren und Abdestillieren des Benzols 95 % Ausgangsverbindung zurückgewonnen.

6. 1,4-Diphenyl-2,3,3-triäthyl-1,4-diaza-2-boracyclopentan-5-thion (XXXV)

10 ml (71 mMol) Triäthylboran werden in 20 ml abs. Äther auf -78° vorgekühlt. Innerhalb von 35 Minuten werden unter weiterer Kühlung 7,32 g (71 mMol) Phenylisonitril in 10 ml abs. Äther dazugetropft. In dieses Gemisch läßt man 9,6 g (71 mMol) Phenylsenföl einfließen, dann wird die Kühlung entfernt. Nach etwa 10 Minuten setzt eine heftige Reaktion ein: die Stopfen werden herausgeschleudert und die Mischung verfärbt sich augenblicklich tiefrot. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich. Der Rückstand kann mit wenig Äther kristallisiert werden. Umlösen aus wenig Methanol ergibt lange Kristalle.

Ausbeute: 18 g = 75,3 % Schmelzpunkt: 98°

Analyse $C_{20}H_{25}BN_2S$ (335,8)

Einwaage 4,369mg, 2,978 mg H_2O, 11,421 mg CO_2

Einwaage 4,290 mg, 0,332 ccm N_2 (24°/726 Torr)

Ber.	C	71,43 %	H	7,44 %	N	8,33 %
Gef.	C	71,34 %	H	7,62 %	N	8,47 %

7. Abbau von (XXXV) mit alkalischem Perhydrol

Der Versuch einer hydrolytischen Spaltung von (XXXV) mit konz. Salzsäure (18 Stunden, 35-40°, Dioxan) war ohne Erfolg: von 1 g eingesetzter Substanz wurden 0,9 g zurückgewonnen.

Deshalb wird zu 1 g (2,98 mMol) (XXXV) in 5 ml Tetrahydrofuran, 3 ml Wasser und 0,4 g Natriumhydroxid allmählich Perhydrol getropft. Nach 3 ml Perhydrol ist die starke Wärmeentwicklung beendet. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Äther wird im Wasserstrahlvakuum abdestilliert; aus dem Rückstand kristallisieren mit Methanol 344 mg = 54,4 % N,N'-Diphenylharnstoff. Aus dem Filtrat können mit DNP-Lösung 51 mg = 31 % Diäthylketon-DNP gefällt werden. Es wird wie bei B.11.b. identifiziert.

D. Addition von Carbodiimiden

1. 1-Cyclohexyl-2,3,3-tri-n-butyl-4-phenyl-5-cyclohexylimino-1,4-diaza-2-boracyclopentan (XXXVII)

9,2 g (44,6 mMol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid werden in 50 ml abs. Äther gelöst und zusammen mit 10 ml = 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran vorgelegt. 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril in 20 ml abs. Äther werden im Verlaufe von 30 Minuten dazugetropft. Die Reaktionstemperatur überschreitet 35° nicht. Das Gemisch bleibt über Nacht stehen. Nach dem Abziehen des Äthers hinterbleibt ein steifes Öl, das nach vielen Bemühungen mit Nitromethan kristallisiert. Für die Analyse wird die Verbindung noch dreimal an einer Al_2O_3-Säule (bas. Akt. I) chromatographiert (Benzol). Der Kohlenstoffwert überschreitet jedoch die zulässige Fehlergrenze.

Ausbeute: 19,3 g = 79,1 % Schmelzpunkt: 88-89°

Analyse $C_{32}H_{54}BN_3$ (490,8)

Einwaage 4,795 mg, 4,675 mg H_2O, 12,235 mg CO_2

Einwaage 3,793 mg, 0,299 ccm N_2 (25°/735 Torr)

Ber.	C	78,21 %	H	11,00 %	N	8,55 %
Gef.	C	77,08 %	H	11,16 %	N	8,73 %

Molekulargewicht: Ber. 490,8
Gef. 489,8 (thermoelektrisch)

2. Abbau von (XXXVII) mit alkalischem Perhydrol

1 g (2,39 mMol) (XXXVII) wird in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 0,4 g Natriumhydroxid in 5 ml Wasser versetzt. Bei der allmählichen Zugabe von 5 ml Perhydrol tritt eine mäßige Wärmetönung auf. Nach einer Stunde Kochen unter Rückfluß ist das Gemisch nahezu farblos. Beim Erkalten fällt bereits ein Niederschlag aus. Durch Zugabe von Wasser wird die Fällung vervollständigt. Es werden 550 mg N,N'-Dicyclohexyl-N"-phenylguanidin isoliert, das sind 89,9 % d.Th. Schmelzpunkt: 169-170°. Die Identität wird durch Mischschmelzpunkt und IR-Vergleich mit einem authentischen Präparat[35] gesichert.

Analyse $C_{19}H_{29}N_3$ (299)

Einwaage 4,183 mg, 3,725 mg H_2O, 11,653 mg CO_2

Einwaage 2,956 mg, 0,373 ccm N_2 (25°/730 Torr)

Ber.	C	76,25 %	H	9,69 %	N	14,04 %
Gef.	C	76,03 %	H	9,96 %	N	14,00 %

Das alkalische Filtrat wird zweimal ausgeäthert, der Äther neutral gewaschen und getrocknet. Aus dem Rückstand lassen sich mit DNP-Lösung 280 mg Dibutylketon-DNP ausfällen, das entspricht 43 % Dibutylketon beim Abbau.

3. Reaktion von (XXXVII) mit Methanol zu (XXXVIII)

2 g (4,78 mMol) (XXXVII) werden in 20 ml Methanol gelöst. Beim Lösen tritt eine leichte Wärmeentwicklung ein. Nach einiger Zeit scheiden sich große, quaderförmige Kristalle ab. Sie sind gut aus Methanol umkristallisierbar. (XXXVIII) ist das Addukt aus (XXXVII) + 2 Methanol.

Ausbeute: 2,2 g = 95 % Schmelzpunkt: 60-61°

Analyse $C_{34}H_{62}BN_3O_2$ (554,8)

Einwaage 4,143 mg, 4,165 mg H_2O, 11,199 mg CO_2

Einwaage 3,497 mg, 0,243 ccm N_2 (24°/741 Torr)

Ber.	C	73,51 %	H	11,18 %	N	7,57 %
Gef.	C	73,77 %	H	11,25 %	N	7,78 %

1 g (1,8 mMol) von Verbindung (XXXVIII) wird 30 Minuten lang im Wasserstrahlvakuum auf etwa 80° erhitzt. In einer dazwischengeschalteten Kühlfalle kondensieren einige Tropfen einer farblosen Flüssigkeit, die sich im Gaschromatogramm als Methanol erweist. Das verbleibende, farblose Öl (XXXIX) kristallisiert nicht und bildet mit Methanol wieder die Ausgangsverbindung (XXXVIII) zurück. Ausbeute an Öl (XXXIX): 850 mg = 91 % d.Th.

Analyse	$C_{33}H_{58}BN_3O$ (522,8)
Einwaage	4,300 mg, 4,319 mg H_2O, 11,929 mg CO_2
Einwaage	5,482 mg, 0,388 ccm N_2 (26°/743 Torr)
Ber.	C 75,75 % H 11,09 % N 8,03 %
Gef.	C 75,71 % H 11,24 % N 7,89 %

4. Versuch zur Addition von N,N'-Di-p-tolylcarbodiimid

9,6 g (43,4 mMol) N,N'-Di-p-tolylcarbodiimid, 10 ml = 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran und 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril werden wie bei D.1. zur Reaktion gebracht. Eine Probe aus dem Reaktionsrückstand wird über eine Al_2O_3-Säule (basisch, Akt.I) vorgereinigt (Benzol) und kann mit Nitromethan kristallisiert werden. Das Produkt ist jedoch nach vielen Reinigungsversuchen nicht analysenrein. Rohschmelzpunkt: 67-70°.

5. Versuche zur Addition an andere CN-Doppelbindungen

a. Benzaldoxim: 10 ml = 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran, 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril und 5,3 g (43,8 mMol) Benzaldoxim in 45 ml abs. Äther läßt man wie bei D.1. aufeinander einwirken. Reaktionszeit: 25 Minuten, 6 Stunden Rühren bei Raumtemperatur. Aus dem Reaktionsrückstand läßt sich kein definiertes Produkt isolieren.

b. Benzalazin: 10 ml = 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran und 4,5 g (21,6 mMol) Benzalazin in 40 ml abs. Äther werden mit 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril versetzt. Reaktionszeit: 20 Minuten. 0,5 g Benzalazin werden zurückgewonnen, außerdem werden 2,5 g des Butylderivates von (IV) isoliert. Ein weiteres Reaktionsprodukt wird nicht gefunden.

c. Hydrobenzamid: 6,5 g (21,8 mMol) Hydrobenzamid in 25 ml abs. Äther und 15 ml Tetrahydrofuran gelöst, werden mit 10 ml = 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran vorgegeben. 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril in 10 ml abs. Äther werden im Verlaufe von 30 Minuten dazugetropft. Beim Aufarbeiten wird kein definiertes Produkt isoliert.

II) 1,3-dipolaroide Cycloadditionen von CO-Doppelbindungen an α-N-Phenylimino-alkylborane

A. Addition von aromatischen Aldehyden

1. 2,2-Di-n-butyl-3-phenyl-4,5-diphenyl-1,3-oxazolidin (XL)

8,95 g (86,8 mMol) Phenylisonitril werden zusammen mit 9,22 g (86,8 mMol) frisch destilliertem Benzaldehyd in 50 ml abs. Dioxan vorgegeben und 15,8 g = 20 ml (86,8 mMol) Tri-n-butylboran in 25 ml Dioxan zugetropft. Während der Umsetzung tritt Erwärmung bis 50° auf. Anschließend wird noch eine Stunde bei 60° gerührt. Nach dem Abdestillieren des Dioxans können durch Anreiben mit Methanol 5 g farblose Kristalle isoliert werden. Ausbeute: 13,5 %. Die Verbindung kristallisiert aus Methanol in Form farbloser Blättchen mit dem Schmelzpunkt 101°.

Auf dem Dünnschichtchromatogramm erweist sich die Substanz unter Verwendung verschiedener Laufmittel als einheitlich. (Stationäre Phase: Kieselgel Merck; Laufmittel: Cyclohexan, Benzol, Chloroform). Durch Besprühen mit konz. Schwefelsäure und leichtem Erwärmen nehmen die Flecken eine rotviolette Färbung an, die nach einigen Tagen in grün übergeht.

Geänderte Versuchsführung: 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran werden in 20 ml getrocknetem Diäthyläther vorgelegt und langsam das Gemisch von 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril und 9,22 g (86,8 mMol) frisch destilliertem Benzaldehyd in 25 ml Äther zugetropft (Reaktionszeit: 20 Minuten). Die Reaktionstemperatur wird mit Eiswasser auf 5-10° gehalten. Anschließend wird bei Raumtemperatur sechs Stunden gerührt und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abziehen des Äthers am Rotationsver-

dampfer hinterbleibt ein gelb-oranger Kristallkuchen, der mit gekühltem Methanol vollkommen farblos gewaschen wird.

Ausbeute: 14,5 g = 80,5 % Schmelzpunkt: 101°

Analyse $C_{29}H_{35}NO$ (413,6)

Einwaage 4,874 mg, 15,045 mg CO_2, 3,770 mg H_2O

Einwaage 2,967 mg, 0,100 ccm N_2 (26°/708 Torr)

Ber. C 84,21 % H 8,53 % N 3,39 %
Gef. C 84,24 % H 8,66 % N 3,58 %

Molekulargewicht: Ber. 413,6
Gef. 414,7 (thermoelektrisch)

2. Bildung von Tri-n-butylboroxol bei Reaktion A.1.

Die Umsetzung II)A.1. wird unter denselben Bedingungen mit gleichen Mengen wiederholt. Nach dem Abziehen des Äthers wird der Rückstand unter Stickstoff an der Ölpumpe destilliert. Bei 75-76°/0,08 mm Hg (Ölbad 140-150°) gehen 1,9 g farblose Flüssigkeit über: Tri-n-butylboroxol in einer Ausbeute von 52 %. Wiederholte Destillation ergab einen Siedepunkt von 126-128°/12 mm Hg (Ölbad 160°), was dem Literaturwert entspricht[46].

Die gaschromatographische Vergleichsuntersuchung mit einem authentischen Präparat auf einer Glasperlensäule mit Polyäthylenglycoläther als Träger blieb erfolglos. Vermutlich erlitt das Boroxol in der Säule Zersetzung.
Die Verwendung einer Säule aus Stahlrohr mit 10 % SE 30 auf Chromosorb W brachte dann ein verwertbares Ergebnis: Die übereinstimmende Retentionszeit von Reaktionsprodukt, Vergleichssubstanz und Gemisch brachte den Beweis für das Vorliegen des Tri-n-butylboroxols. (Säulentemperatur: 170°, Einspritzblock: 190°)

3. Abbau von (XL) durch Spaltung mit Salzsäure

Eine Lösung von 10 g (34 mMol) (XL) in 50 ml Dioxan wird mit 50 ml halbkonz. Salzsäure zuerst bei Raumtemperatur und dann bei 55-60° vier Stunden lang gerührt. Die Lösung färbt sich rotviolett. Nach dem Erkalten wird das Gemisch dreimal ausgeäthert.

a. Di-n-butylketon: Der Ätherauszug wird über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. 2 g Dibutylketon werden bei 68-69°/10 mm Hg aufgefangen, das sind 58 % d.Th. Mit schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung gibt Dibutylketon eine Fällung, die schwer kristallisiert. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon läßt sich durch Chromatographie an einer Säule mit Kieselgel (Merck, 0,05-0,2 mm) in benzolischer Lösung und Eluieren mit Chloroform/Benzol 1:9 leicht reinigen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser liegt der Schmelzpunkt bei 39°.
Beim dünnschichtchromatographischen Vergleich (Kieselgel Merck, Benzol/Cyclohexan 1:1) mit einem authentischen Präparat werden gleiche R_f-Werte erhalten.
Schließlich zeigt ein Gaschromatogramm (2 m Didecylphthalat auf Kieselgur Merck, 150°, He) bei einem Vergleich mit einer authentischen Substanz die Identität des Dibutylketons.

b. Hydrochlorid des Aminoalkohols: Die salzsaure Phase wird an der Wasserstrahlpumpe bis zur Trockne eingeengt. Es hinterbleiben 7,5 g violett gefärbte Kristalle, das Hydrochlorid des 1,2-Diphenyl-2-N-phenylamino-äthanols. Ausbeute: 82,5 %. Durch Einleiten von HCl-Gas in den absolut trockenen Ätherauszug der freien Base wird das Hydrochlorid farblos erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Aceton schmilzt es bei 157°.

Analyse	$C_{20}H_{20}ClNO$ (325,8)					
Einwaage	4,449 mg, 2,548 mg H_2O, 12,068 mg CO_2					
Einwaage	3,370 mg, 0,167 ccm N_2 (27°/730 Torr)					
Ber.	C	73,85 %	H	6,15 %	N	4,32 %
Gef.	C	74,03 %	H	6,40 %	N	4,69 %

c. 1,2-Diphenyl-2-N-phenylamino-äthanol: 4 g (13,6 mMol) Hydrochlorid von b. werden in 100 ml 2n NaOH eingetragen und das Gemisch bei 40° etwa 30 Minuten bis zur vollständigen Lösung gerührt. Aus dem mit Magnesiumsulfat getrockneten Ätherauszug können 3 g freie Base gewonnen werden. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus 90 %igem Äthanol wird der Aminoalkohol vollkommen farblos.
Ausbeute: 3 g = 84,3 % Schmelzpunkt: 111-112°

Analyse $C_{20}H_{19}NO$ (289,4)

Einwaage 4,129 mg, 2,420 mg H_2O, 12,535 mg CO_2

Einwaage 6,136 mg, 0,290 ccm N_2 (28°/727 Torr)

Ber.	C	83,01 %	H	6,62 %	N	4,84 %
Gef.	C	82,86 %	H	6,56 %	N	5,12 %

Molekulargewicht: Ber. 289,4
Gef. 294,2 (thermoelektrisch)

4. 2,2-Di-n-butyl-3-phenyl-4,5-di-p-chlorphenyl-1,3-oxazolidin

Apparatur und Versuchsführung wie bei A.1. 20 ml = 15,8 g (86,8 mMol) Tri-n-butylboran in 25 ml Äther, 8,95 (86,8 mMol) Phenylisonitril und 24,4 g (173,6 mMol) p-Chlorbenzaldehyd in 50 ml abs. Äther. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein gelber Kristallkuchen. Die Kristalle (XLI) können mit gekühltem Methanol farblos gewaschen werden.

Ausbeute: 30 g = 72,2 % Schmelzpunkt: 136°

Analyse $C_{29}H_{33}Cl_2NO$ (482,5)

Einwaage 4,032 mg, 2,515 mg H_2O, 10,647 mg CO_2

Einwaage 7,954 mg, 0,200 ccm N_2 (28°/742 Torr)

Ber.	C	72,25 %	H	6,85 %	N	2,91 %
Gef.	C	72,07 %	H	6,98 %	N	2,78 %

Molekulargewicht: Ber. 482,5
Gef. 483,5 (thermoelektrisch)

5. Abbau von (XLI) durch Spaltung mit Salzsäure

Apparatur und Versuchsführung wie bei A.3. 5 g (13,95 mMol) (XLI) in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst, 30 ml halbkonz. Salzsäure. Das Gemisch wird fünf Stunden auf 50-60° erwärmt, wobei es eine türkis-grüne Färbung annimmt. Beim Aufarbeiten werden aus der Ätherphase 0,8 g Dibutylketon isoliert, das sind 54,3 %. Der Nachweis wird wie bei A.3.a. geführt.
Aus der salzsauren Phase werden 2 g Hydrochlorid erhalten, das sind 49 % d.Th. Diese 2 g Hydrochlorid ergeben 1,5 g freie Base.

Ausbeute 82,7 %. Der Dichloraminoalkohol schmilzt nach dem Umlösen aus 90 %igem Äthanol bei 141°.

Analyse $C_{20}H_{17}Cl_2NO$ (358,25)

Einwaage 4,699 mg, 1,990 mg H_2O, 11,585 mg CO_2

Einwaage 7,918 mg, 0,260 ccm N_2 (25°/737 Torr)

Ber.	C	67,15 %	H	4,75 %	N	3,91 %
Gef.	C	67,28 %	H	4,73 %	N	3,73 %

Molekulargewicht: Ber. 358,25
Gef. 367,9 (thermoelektrisch)

6. 2,2-Di-n-butyl-3-phenyl-4,5-di-p-nitrophenyl-1,3-oxazolidin (XLII)

Apparatur und Versuchsführung wie bei A.1. Angewandte Mengen: 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran in 20 ml Äther, 13,2 g (86,8 mMol) p-Nitrobenzaldehyd und 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril, in 60 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst. Nach dem Abziehen des Lösungsmittelgemisches verbleibt ein orange-rotes Öl, das durch Anreiben mit Methanol unter Kühlung zur Kristallisation gebracht werden kann. Die Verbindung kristallisiert aus Methanol in Form goldgelber Spieße.

Ausbeute: 14,5 g = 66 % Schmelzpunkt: 154°

Analyse $C_{29}H_{33}N_3O_5$ (503,6)

Einwaage 4,594 mg, 2,615 mg H_2O, 11,615 mg CO_2

Einwaage 3,238 mg, 0,247 ccm N_2 (26°/719 Torr)

Ber.	C	69,16 %	H	6,61 %	N	8,35 %
Gef.	C	69,00 %	H	6,37 %	N	8,27 %

Molekulargewicht: Ber. 503,5
Gef. 500,1 (thermoelektrisch)

7. 2,2-Di-n-butyl-3-phenyl-4,5-di-p-tolyl-1,3-oxazolidin (XLIII)

Versuchsführung wie bei A.1. Angewandte Mengen: 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran, 20 ml abs. Äther, 12,1 g (86,8 mMol) p-Tolyl-

aldehyd und 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril. Nach dem Abziehen des Äthers hinterbleibt als Rückstand ein orangefarbenes Öl. Es gelingt nach einiger Zeit mit Methanol in der Kälte daraus Kristalle zu isolieren. Sie können aus Methanol umkristallisiert werden.

Ausbeute: 13 g = 65,7 % Schmelzpunkt: 95-96°

Analyse $C_{31}H_{39}NO$ (441,6)

Einwaage 4,140 mg, 3,265 mg H_2O, 11,279 mg CO_2

Einwaage 6,111mg, 0,157 ccm N_2 (25°/737 Torr)

Ber. C 84,30 % H 8,90 % N 3,17 %
Gef. C 84,12 % H 8,80 % N 2,85 %

Molekulargewicht: Ber. 441,6
Gef. 445,9 (thermoelektrisch)

8. 2,2-Diäthyl-3,4,5-triphenyl-1,3-oxazolidin (XLV)

5 g (51 mMol) Triäthylboran werden in 20 ml abs. Äther vorgegeben. Unter Eiswasser-Kühlung wird das Gemisch aus 5,25 g (51 mMol) frisch destilliertem Phenylisonitril und 10,85 g (102 mMol) Benzaldehyd in 30 ml Äther zugetropft. Beim Aufarbeiten entsteht ein orangefarbenes Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen ist.
Bei der Destillation an der Ölpumpe geht die Hauptfraktion bei 146-152°/0,001 mm Hg über. (Ölbadtemperatur: 200-210°).
Ausbeute: 11,1 g = 61,2 %.
Zur Analyse wird eine Probe mit Benzol zweimal an einer Al_2O_3-Säule (basisch, Akt.I) chromatographiert.

Analyse $C_{25}H_{27}NO$ (357,5)

Einwaage 4,000 mg, 2,765 mg H_2O, 12,343 mg CO_2

Einwaage 4,738 mg, 0,177 ccm N_2 (27°/737)

Ber. C 83,99 % H 7,61 % N 3,92 %
Gef. C 84,21 % H 7,73 % N 4,12 %

Molekulargewicht: Ber. 357,5
Gef. 357,0 (thermoelektrisch)

9. Abbau von (XLV) durch Spaltung mit Salzsäure

4,5 g (12,6 mMol) des Öls (XLV) in 10 ml Tetrahydrofuran werden mit 30 ml halbkonz. Salzsäure sieben Stunden bei 50-60° gerührt. Nach dem Erkalten wird zweimal ausgeäthert, die Ätherphase mit Natriumbicarbonat neutralisiert, gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus dem Rückstand läßt sich mit DNP-Lösung das Diäthylketon-DNP fällen, das dünnschichtchromatographisch identifiziert wird.
Die salzsaure Phase des Abbaus wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und ebenfalls ausgeäthert. Aus der getrockneten Ätherphase lassen sich 3,5 g 1,2-Diphenyl-2-N-phenylaminoäthanol = 94,2 % gewinnen. Der Aminoalkohol war mit dem bei A.3.c. erhaltenen nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum identisch.

10. 2,2-Diäthyl-3-phenyl-4,5-di-p-chlorphenyl-1,3-oxazolidin

Innerhalb von 45 Minuten wird zu 8,5 g (87 mMol) Triäthylboran in 25 ml abs. Äther das Gemisch aus 8,9 g (86,4 mMol) Phenylisonitril und 24,3 g (173 mMol) p-Chlorbenzaldehyd in 80 ml abs. Äther getropft. Während der Reaktion wird mit Eiswasser gekühlt. Nach zwei Stunden Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Der braune Rückstand wird ziemlich hart und kristallisiert mit Methanol allmählich durch. Verbindung (XLVI) läßt sich aus Methanol umlösen.

Ausbeute: 29,5 g = 80,1 % Schmelzpunkt: 104°

Analyse $C_{25}H_{25}Cl_2NO$ (426)

Einwaage 4,406 mg, 2,255 mg H_2O, 11,419 mg CO_2

Einwaage 3,564 mg, 0,106 ccm N_2 (28°/726 Torr)

Ber.	C	70,50 %	H	5,87 %	N	3,29 %
Gef.	C	70,73 %	H	5,72 %	N	3,13 %

Molekulargewicht: Ber. 425,9
Gef. 423 (thermoelektrisch)

11. Bildung von Triäthylboroxol bei Reaktion A.10.

Bei obiger Reaktion wird nach dem Abziehen des Äthers der Rückstand unter Stickstoff im Wasserstrahlvakuum destilliert: bei 47-50°/12 mm Hg gehen 2,37 g einer farblosen Flüssigkeit über. Wiederholte Destillation ergibt einen Siedepunkt von 52-53°/ 14 mm Hg. Dieser Wert entspricht den Literaturangaben für Triäthylboroxol[63,64]. Ausbeute: 49 %. Das bandenarme IR-Spektrum zeigt die geforderten Absorptionen.
Triäthylboroxol ist noch wesentlich hydrolyseempfindlicher als sein höher Homologes: beim Zerlegen der Destillationsapparatur überziehen sich alle benetzten Stellen augenblicklich mit einem weißen Beschlag.

12. 2,2-Diäthyl-3-phenyl-4,5-di-p-nitrophenyl-1,3-oxazolidin

Zu Bedingungen wie bei A.10. werden folgende Komponenten zur Reaktion gebracht: 3,5 g (35,7 mMol) Triäthylboran in 10 ml abs. Äther, 3,7 g (35,9 mMol) Phenylisonitril und 10,5 g (70,2 mMol) p-Nitrobenzaldehyd in 50 ml abs. Tetrahydrofuran. Reaktionszeit: 30 Minuten, Temperatur: 5-10°. Das Gemisch bleibt über Nacht stehen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittelgemisches verbleibt ein steifer, tiefroter Rückstand, der beim Aufkochen mit Methanol kristallisiert. Aus Methanol erhält man goldgelbe Spieße.

Ausbeute: 10 g = 62,3 % Schmelzpunkt: 167° (XLIV)

Analyse $C_{25}H_{25}N_3O_5$ (447)

Einwaage 4,266 mg, 2,113 mg H_2O, 10,536 mg CO_2

Einwaage 4,190 mg, 0,348 ccm N_2 (28°/739 Torr)

Ber.	C	67,10 %	H	5,63 %	N	9,39 %
Gef.	C	67,40 %	H	5,54 %	N	9,15 %

13. 1,2-Diphenyl-3,4-dicarbomethoxy-5,5-dibutylpyrrolidin (XLIX)

10 ml = 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran werden in 10 ml abs. Äther vorgegeben. Dazu kommen 6,5 g (45 mMol) Fumarsäuredimethylester, aufgeschlämmt in 10 ml abs. Äther und 20 ml abs. Tetrahydrofuran. Das Gemisch von 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril und 5 g (47,2 mMol) Benzaldehyd in 10 ml abs. Äther wird inner-

halb von 45 Minuten zugetropft. Dabei tritt eine ziemliche Wärmetönung auf; die Temperatur bleibt zwischen 35 und 40° konstant. Ein Farbumschlag von grün nach orange tritt erst beim Stehen über Nacht ein. 1,3 g Fumarester werden zurückgewonnen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittelgemisches wird kein Oxazolidin gefunden. Das steife, orangefarbene Öl wird zur Reinigung mehrmals auf eine Al_2O_3-Säule (basisch, Akt.I) gegeben und mit Benzol eluiert. Die farblose Verbindung enthält Stickstoff, jedoch kein Bor. Berücksichtigt man die Reinigungsmethode, so sind die Analysendaten befriedigend.

Analyse		$C_{28}H_{37}NO_4$ (451)		
Einwaage	5,075 mg, 3,714 mg H_2O, 14,024 mg CO_2			
Einwaage	4,568 mg, 0,131 ccm N_2 (27°/736 Torr)			
Ber.	C 74,50 %	H 8,22 %	N 3,11 %	
Gef.	C 75,41 %	H 8,38 %	N 3,16 %	

Molekulargewicht: Ber. 451
Gef. 453,6 (thermoelektrisch)

B. Versuch zur Addition von Butyraldehyd

Aus 7,9 g = 10 ml (43,4 mMol) Tri-n-butylboran und 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril in 40 ml abs. Tetrahydrofuran wird bei -78° das Monoaddukt bereitet. Anschließend werden 31 g (434 mMol) Butyraldehyd vorgekühlt auf einmal zugegeben. Die Kühlung wird entfernt, und das Gemisch bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Nach 20 Minuten tritt plötzlich Erwärmung ein, die 15 Minuten anhält. Das Reaktionsgemisch erreicht dabei 40-50°.
Der Überschuß von Butyraldehyd wird im Wasserstrahlvakuum bei 30° abgezogen und der Rückstand destilliert.
Eine Fraktion geht bei 34-36°/0,04 Torr über. Es sind 4,5 g Dibutylketon, das als DNP identifiziert wird. Es verbleibt ein borhaltiges, orangefarbenes Harz.

C. Versuch zur Addition von Acetophenon

Aus dem Ansatz von 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran, 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril und 10,5 g (87,5 mMol) Acetophenon in 30 ml Äther wurde beim Aufarbeiten kein definiertes Produkt isoliert.

III) 1,3-dipolaroide Cycloadditionen von CS-Doppelbindungen an α-N-Phenylimino-alkylborane

A. Addition von Schwefelkohlenstoff

1. 2,3,3-Tri-n-butyl-4-phenyl-1,2,4-thiaboraazacyclopentan-5-thion (L)

7,9 g = 10 ml (43,4 mMol) Tri-n-butylboran werden in 30 ml frisch destillierten Schwefelkohlenstoff einpippetiert und dazu ohne Kühlung 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril in 10 ml Schwefelkohlenstoff getropft. Reaktionszeit: 15 Minuten. Das Gemisch kommt während der Umsetzung zum leichten Sieden. Man läßt über Nacht stehen, destilliert den überschüssigen Schwefelkohlenstoff ab, und nimmt den Rückstand mit Petroläther auf. Das Rohprodukt wird vollkommen farblos gewaschen. Die farblosen Kristalle lassen sich aus Petroläther umlösen.

Ausbeute: 8,7 g = 55,4 % Schmelzpunkt: 92-93°

Analyse $C_{20}H_{32}BNS_2$ (360,8)

Einwaage 4,105 mg, 3,280 mg H_2O, 10,060 mg CO_2

Einwaage 3,181 mg, 0,111 ccm N_2 (25°/732 Torr)

Ber.	C	66,48 %	H	8,86 %	N	3,88 %
Gef.	C	66,85 %	H	8,94 %	N	3,85 %

Molekulargewicht: Ber. 360,8
Gef. 345 (thermoelektrisch)

2. Alkylierung von (L) mit Benzylchlorid zu (LII)

1,8 g (5 mMol) (L) werden in 30 ml Äthanol bei 45° mit 1 g (7,9 mMol) Benzylchlorid 6 Stunden lang gerührt. Nach dem Abziehen des Äthanols kristallisiert der Rückstand beim Anreiben mit Äther durch. Die Verbindung ist gut löslich in Alkohol und Chloroform und aus Petroläther umkristallisierbar.

Ausbeute: 2,0 g = 82,3 % Schmelzpunkt: 79°

Die H- und N-Analysenwerte entsprechen der Berechnung, während der C-Wert um etwa 2 % zu tief gefunden wird.

3. Alkylierung von (L) mit n-Butylbromid zu (LIII)

2,2 g (6,1 mMol) (L) werden mit 2 g (14,5 mMol) n-Butylbromid in 30 ml Äthanol 8 Stunden bei 45-50° gerührt. Verbindung (L) löst sich in dem Maße nach, wie sie verbraucht wird. Nach dem Abziehen des Äthanols kristallisiert der Rückstand mit etwas Äther allmählich durch. Die Substanz löst sich in Alkohol, Aceton und Chloroform, aus Petroläther wird sie umkristallisiert.

Ausbeute: 2,2 g = 72,7 % Schmelzpunkt: 95°

Ebenso wie bei (LII) liegt der C-Analysenwert um etwa 1 % zu tief, die H- und N-Werte liegen innerhalb der Fehlergrenze.

4. 2,3,3-Tri-n-propyl-4-phenyl-1,2,4-thiaboraazacyclopentan--5-thion (LI)

10 ml = 7,18 g (51,2 mMol) Tri-n-propylboran werden in 30 ml frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff vorgegeben (leichte Gelbfärbung, keine Erwärmung). Dazu werden 5,28 g (51,2 mMol) Phenylisonitril in 20 ml abs. Äther innerhalb von 30 Minuten getropft. Gekühlt wird mit Eiswasser. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum abgezogen. Es fallen bereits Kristalle aus; die Fällung wird mit Petroläther vervollständigt. Aus Cyclohexan/Petroläther (1:1) läßt sich die Substanz umkristallisieren.

Ausbeute: 8,2 g = 50,2 % Schmelzpunkt: 85-87°

Analyse $C_{17}H_{26}BNS_2$ (318,8)

Einwaage 4,190 mg, 3,139 mg H_2O, 9,793 mg CO_2

Einwaage 5,215 mg, 0,202 ccm N_2 (24°/744 Torr)

Ber.	C	63,95 %	H	8,16 %	N	4,38 %
Gef.	C	63,79 %	H	8,38 %	N	4,35 %

Alle Schwefelkohlenstoff-Addukte sind an der Luft vollkommen stabil. Sie erleiden erst bei höherer Temperatur, z.B. teilweise schon beim Umkristallisieren, Zersetzung, wobei sich die Mutterlauge leicht gelb färbt.

IV) Versuche zur 1,3-dipolaroiden Cycloaddition von CC- und NN-Mehrfachbindungen an -N-Phenylimino-alkylborane

1. Addition von Norbornen

Zur Reaktion gelangen: 10 ml = 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran und 4,1 g (43,6 mMol) Norbornen (Bicyclo- 2,2,1 -hepten-2) in 20 ml abs. Äther mit 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril in 20 ml abs. Äther. Beim Aufarbeiten werden 8,1 g = 65 % des Butylderivates des Bor-Stickstoff-Sechsringes (IV) isoliert - Norbornen hat also in die Reaktion nicht eingegriffen.

Eine weitere Umsetzung bei 65-90° brachte das gleiche Ergebnis.

2. Addition von Dicyclopentadien

Aus 7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran und 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril wird in 40 ml Tetrahydrofuran bei -78° das Monoaddukt bereitet und mit 100 ml vorgekühltem Methanol ausgefällt. Die Kristalle befreit man mit Hilfe einer Tauchfritte vom überstehenden Lösungsmittelgemisch. Zu dem Kristallkuchen werden 17 g (130,2 mMol) Dicyclopentadien lösungsmittelfrei gegeben. Nach dem Auftauen kann eine ganz leichte Erwärmung festgestellt werden. Der nach dem Abziehen des überschüssigen Dicyclopentadiens verbleibende orangefarbene Rückstand ist weder destillierbar noch kristallisierbar.

3. Addition von Acetylendicarbonsäureäthylester

7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran, 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril und 7,45 g (44,5 mMol) Acetylendicarbonsäureäthylester werden in 50 ml abs. Äther zur Reaktion gebracht. Der Ester scheint jedoch mit dem Isonitril eine Nebenreaktion einzugehen. Beim Aufarbeiten wird kein definiertes Produkt erhalten.

4. Addition von Azodicarbonsäureäthylester

7,9 g (43,4 mMol) Tri-n-butylboran werden in 20 ml abs. Äther vorgelegt und das Gemisch aus 7,6 g (43,6 mMol) Azodicarbonsäureäthylester und 4,5 g (43,4 mMol) Phenylisonitril in 30 ml abs. Äther zugetropft. In einem Vorversuch wurde festgestellt,

daß der Ester mit dem Alkylboran alleine unter Entfärbung reagiert. Beim Aufarbeiten des Drei-Komponenten-Ansatzes wurden 2 g Hydrazodicarbonsäureäthylester gefunden - offensichtlich das Reaktionsprodukt des Tri-n-butylborans mit dem Azodicarbonsäureäthylester.

Herzlich danke ich Herrn Dr. A.Haag für die Aufnahme von IR- und Massenspektren, Herrn Dr. A.Maercker für die Aufnahme von H-KMR-Spektren, Herrn H.Zankl für die Durchführung der Elementaranalysen und Frl. R.Schmidt für die Molekulargewichtsbestimmungen und Aufnahme von IR-Spektren.

Folgende Geräte wurden bei der Durchführung dieser Arbeit verwendet: IR-Doppelstrahlmonochromator Leitz Nr. 86, Dampfdruck-Osmometer Mechrolab Modell 301 A, Kernresonanzspektrograph Jeol 60 MHz, Gaschromatograph Perkin Elmer 116 und F&M Research Chromatograph und ein Massenspektrometer Atlas Typ CH 4.

Amüsant ist demgegenüber die Beschreibung der Einrichtung des Chemischen Laboratoriums der ehemaligen Universität meiner Heimatstadt Altdorf: "Das Laboratorium Chimicum hat wohl auf keiner Universität in Teutschland seinesgleichen an Weite, Zierlichkeit und Kostbarkeit. Selbiges ist zum höchsten Nutzen der Studiosorum auf oberherrliche Kosten vom Grunde aus lauter Quadersteinen neu erbauet worden anno 1682. Gedachtes Laboratorium ist 36 Schuh lang, 15 breit und 14 hoch, mit einem dauerhaften Gewölbe geschlossen und hat nicht nur zwei stattliche Caminen, sondern auch in und neben denselben mancherlei zu Chimischen Arbeiten diensame Öfen, als da sind: der so genannte piger Henricus oder faule Heintze, ein hoher Windofen mit einem langen Rohr, ein Schmelz- und Reverberier-Ofen, ein Probier-Ofen, zwei so genannte furni lampadis philosophicae, unterschiedliche Destillier-Öfen mit Sand und Aschen-Capellen ....." [65]

Literatur

1) G.HESSE und H.WITTE, Angew. Chem. 75, 791 (1963)
2) H.JÄGER und G.HESSE, Chem. Ber. 95, 345 (1962)
3) G.HESSE und H.WITTE, Liebigs Ann. Chem. 687, 1 (1965)
4) J.CASANOVA jr. und R.E.SCHUSTER, Tetrahedron Letters 1964, 405
5) S.BRESADOLA, G.CARRARO und A.TURCO, ibid. 1964, 3185
6) J.TANAKA und J.C.CARTER, ibid. 1965, 329
7) J.CASANOVA jr., H.R.KIEFER und A.H.BOULTON, ibid. 1965, 703
8) G.HESSE, H.WITTE und H.HAUSSLEITER, Angew.Chem. 78, 748 (1966)
9) G.HESSE, H.WITTE und G.BITTNER, Liebigs Ann.Chem. 687, 9 (1965)
10) I.UGI und R.MEYR, Chem. Ber. 93, 239 (1960)
11) W.GULDEN, Diplomarbeit Erlangen-Nürnberg 1965
12) H.WITTE, unveröffentl. Versuch
13) H.WITTE, P.MISCHKE und G.HESSE, Z. Naturforschg. 6, 667 (1967)
14) W.REPPE und A.MAGIN, Deutsches Patent Nr. 1076130 (25.2.1960)
15) M.E.D.HILLMAN, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4715 (1962)
16) M.E.D.HILLMAN, ibid. 85, 1626 (1963)
17) R.HUISGEN, Angew. Chem 75, 604 und 742 (1963)
18) G.HESSE, H.WITTE und W.GULDEN, Tetrahedron Letters 1966, 2707
19) L.PAULING, Die Natur d. Chem. Bindung, Weinheim 1962 S. 80
20) J.P.LAURENT, J.F.LABARRE und J.P.BONNET, Bull.soc.chim. France 1967, 1148
21) A.MELLER, Organomet.Chem.Rev. 2, 1 (1967)
22) S.J.BROIS, Tetrahedron Letters 1964, 345
23) H.C.BROWN und SUBBA RAO, J.Amer.Chem.Soc. 78, 5694 (1956)
24) F.C.COOPER und M.W.PARTRIDGE, Org. Synth. 36, 64 (1956)
25) R.DAMICO, J.org.Chem. 29, 1971 (1964)
26) J.D.S.GOULDEN, J.chem.Soc. (London) 1953, 997
27) H.WITTE, unveröffentl. Untersuchungen
28) H.SUHR, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Berlin/Heidelberg 1965 S. 86
29) W.WALTER, J.VOSS und J.CURTS, Liebigs Ann. Chem. 695, 577 (1966)
30) A.ECKELL, Dissertation München 1962

31) H.A.STAAB, Liebigs Ann. Chem. 609, 75 und 83 (1957)
H.A.STAAB und G.SEEL, ibid. 612, 187 (1958)
32) L.J.BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Darmstadt 1966 S. 210
33) M.G.ETTLINGER, J.Amer.Chem.Soc. 72, 4699 (1950)
34) M.F.LAPPERT und B.PROKAI, J.chem.Soc. (London) 1963, 4223
35) J.BARTOS, Bull.soc.chim. France 1965, 3694
36) R.JEFFERSON, M.F.LAPPERT, B.PROKAI und B.P.TILLEY, J.chem. Soc. (A) 11, 1584 (1966)
37) J.GOUBEAU und A.ZAPPEL, Z.anorg.allg.Chem. 279, 38 (1955)
38) K.NIEDENZU und J.W.DAWSON, "Boron-Nitrogen Compounds", Berlin 1965 S. 132
39) K.NIEDENZU und J.W.DAWSON, in E.L.MUETTERTIES "The Chemistry of Boron and its Compounds" New York 1967, S.428
40) K.NIEDENZU, Allgem. u. Prakt. Chemie 17, 596 (1966)
41) A.H.SLOWAY, "Progress in Boron Chemistry" Vol.I, 203 (1964)
42) G.W.CONKLIN und R.C.MORRIS, Brit. Patent 790090 (1958)
43) P.J.GARNER, U.S. Patent 2839554 (1958)
44) G.HESSE, H.WITTE und W.GULDEN, Angew. Chem. 77, 591 (1965)
45) M.F.LAPPERT, Chem. Reviews 56, 959 (1956)
46) H.R.SNYDER, J.A.KRUCK und J.R.JOHNSON, J.Amer.Chem.Soc. 60, 105 (1938)
47) E.ZIMKIN und E.D.BERGMANN, Rec.trav.chim. 71, 229 (1952)
48) W.STÜHMER und G.MESSWARB, Arch.Pharm. 286, 19 (1953)
49) R.E.LUTZ, J.A.FRECK und R.S.MURPHY, J.Amer.Chem.Soc. 70, 2015 (1948)
50) C.L.BROWN und R.E.LUTZ, J.Org.Chem. 17, 1187 (1952)
51) R.HUISGEN, R.GRASHEY und E.STEINGRUBER, Tetrahedron Letters 1963, 1441
52) R.HUISGEN, W.SCHEER und H.HUBER, J.Amer.Chem.Soc. 89, 1753 (1967)
53) L.KNORR und H.MATTHES, Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 3484 (1901)
54) L.KNORR und P.RÖSSLER, ibid. 36, 1278 (1903)
55) E.D.BERGMANN, Chem. Reviews 53, 309 (1953)
56) P.ARTHUR, R.ANNINO und P.DONAHOO, Anal.Chem. 29, 1852 (1957)
57) J.R.JOHNSON, H.R.SNYDER und M.G. VAN CAMPEN, J.Amer.Chem.Soc. 60, 115 (1938)

58) R.KÖSTER, Liebigs Ann. Chem. 618, 37 (1958)
59) G.GRUNDMANN, Chem. Ber. 91, 1380 (1958)
60) L.H.LONG und D.DOLLIMORE, J.Chem.Soc. (London) 1953, 3902
61) R.KÖSTER, Liebigs Ann. Chem. 618, 31 (1958)
62) H.C.BROWN, J.Amer.Chem.Soc. 67, 374 (1945)
63) P.A.MC CUSKER, E.C.ASHBY und H.S.MAKOWSKI, J.Amer.Chem.Soc. 79, 5179 (1957)
64) G.F.HENNION, P.A.MC CUSKER, E.C.ASHBY und J.RUTKOWSKI, J.Amer. Chem.Soc. 79, 5194 (1957)
65) F.HENRICH, Angew. Chem. 39, 92 (1926)

Lebenslauf

Am 19. Mai 1938 wurde ich, Walter Gulden, als Sohn des Oberlehrers Heinrich Gulden und seiner Ehefrau Anni Gulden, geb. Raum, in Nürnberg geboren. Von 1944 bis 1949 besuchte ich die Volksschule in Burgthann/Nbg., von 1949 bis 1958 die Oberrealschule in Neumarkt/Opf., wo ich auch die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1958/59 immatrikulierte ich mich an der Universität Erlangen-Nürnberg für Chemie. Im Juni 1961 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, im November 1963 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Ein viermonatiger radiochemischer Lehrgang am Ohm-Polytechnikum Nürnberg im Herbst 1962 ergänzte meine chemische Ausbildung.

Das Diplom erhielt ich im Juni 1965, anschließend begann ich unter der Leitung von Prof. Dr. G.Hesse mit der praktischen Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Während der Semesterferien war ich mehrmals als Werkstudent in der chemischen Industrie tätig. In den Jahren 1964, 1965 und 1966 wurden mir über den DAAD mehrmonatige Praktikantenaufenthalte in Irland, Frankreich und Finnland ermöglicht.

Vom 1. Januar 1965 bis 30. März 1966 war ich wissenschaftliche Hilfskraft, dann Stipendiat der Stiftung Volkswagenwerk und seit dem 1. Oktober 1967 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Offsetdruck - Fotodruck
Josef Hogl
8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

C. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990